PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 5/6 — 20. März 1942 — Redaktionsschluß für Nr. 7/8 am 1. April 1942 — 43. Jahrgang

INHALT:

Abhandlungen:

O. Schmidt, Die Wechselwirkung locker gebundener Valenzelektronen und die Spaltungs-(Doppelbindungs-) Regel. S. 73.

M. v. Ardenne, Über ein Ionenquellensystem mit Massenmonochromator für Neutronengeneratoren. Mit Tafel XIV. S. 91.

G. Gsell, Absorptionsmessungen an biologischen Flüssigkeiten (Blut) im Bereich von 50–100 cm Wellenlänge. S. 101.

A. Scheibe und U. Adelsberger, Normalfrequenz-Aussendung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt über den Deutschlandsender werktäglich 10 h 45 min. für Januar 1942. S. 107.

Besprechungen. S. 107.

Nachrichten. S. 108.

ABHANDLUNGEN

Die Wechselwirkung locker gebundener Valenzelektronen und die Spaltungs- (Doppelbindungs-) Regel

Von Otto Schmidt

Aus dem Mathematischen Institut der Universität Heidelberg

Inhalt:

I. Einführung.
   a) Wechselwirkung und Spaltungsregel.
   b) Wechselwirkung nach Hückel und Penney. „Hybride Wellenfunktionen." Ein neues Äthylenmodell.

II. Wechselwirkung, Dichte- und Energieverteilung auf Grund des Pauli-Prinzips.
   a) Die Einelektronenkette von Ewald und Hönl.
   b) Der Correlation-Effekt von Wigner-Seitz.
   c) Die Zweielektronenkette; Spaltungen, Vitamin D.
   d) Die Dreielektronenkette; Polyene, Vitamin A. Die Vierelektronenkette: Azetylen, Diazetylen.

III. Zusammenfassung. Metallische und homöopolare Bindung; „metallischer" Wasserstoff.

I. Einführung

a) Wechselwirkung und Spaltungsregel

Auf die Bedeutung der Wechselwirkung der nicht in einfachen Bindungen unterzubringenden, locker gebundenen Valenzelektronen, der B-Elektronen, unter sich und mit den in einfachen Bindungen unterzubringenden, fester gebundenen A-Elektronen ist bereits in den beiden ersten Mitteilungen [1] hingewiesen worden. Die rechnerische Behandlung bereitet große Schwierigkeiten, die nur bei ganz einfachen Modellen überwunden werden konnten. Wir untersuchen dies Problem im folgenden auf Grund von experimentellen Erfahrungen, die ihren gesetzmäßigen Ausdruck in der Spaltungs- (Doppelbindungs-) Regel des Verfassers [2] gefunden haben. Wir nennen sie kurz „Regel" und wollen zeigen, daß der in ihr zum Ausdruck kommende Effekt wie der Correlation-Effekt in der Metalltheorie von Wigner-Seitz auf einer Wechselwirkung der B-Elektronen beruht.

Die „Regel" beherrscht den Krackprozeß [2], die Zuckerspaltung [2], die hydrierende Spaltung der Polyalkohole [2], die Spaltung in der Hexaphenyläthanreihe [3], die Bildung von Vitamin A [4] und D [5], die Spaltungen und Bildungen beim Zelleiweiß, die z. B. für die Entwicklung der Chromosome und damit für die wichtigsten normalen und pathogenen Vorgänge im Organismus von grundlegender Bedeutung sind [6]. Sie liefert, wie wir sehen werden, einen Einblick in die Wechselwirkungen der verschiedenen Arten von Valenzelektronen und ist ganz allgemein gültig. Sie verdient es deshalb, daß wir uns eingehend mit ihr beschäftigen.

Zur Vereinfachung der Untersuchungen betrachten wir in Weiterführung der Überlegungen beim Graphit [1a] und den Aromaten [1b] die B-Elektronen auch bei allen anderen ungesättigten organischen Verbindungen in erster Näherung als „frei". Die Berechtigung für diese Annahme erblicken wir in der Tatsache, daß alle B-Elektronen locker gebunden sind, und zwar bei den Nichtaromaten lockerer als bei den Aromaten, offenbar, weil in ersterem Falle die Potentialwälle niedriger sind. Die Lockerung gilt für alle Bindungen, an denen B-Elektronen beteiligt sind, seien es mehrfache Kohlenstoff-, Kohlenstoff-Stickstoffbindungen, die Kohlenstoff-Sauerstoffbindung $C=O$ oder die radika-

lische; stets steigt beim Übergang von gesättigten, nur A-Elektronen enthaltenden Substanzen zu ungesättigten, außer A- auch noch B-Elektronen besitzenden Verbindungen die Reaktionsfähigkeit, es sinkt dementsprechend die Aktivierungswärme und im Absorptionsspektrum treten Banden auf, die gegenüber denen der gesättigten Verbindungen nach Rot verschoben sind [7].

Die Schwäche der Bindung der B-Elektronen ist wie beim Graphit [1a] und den Aromaten [1b] darauf zurückzuführen, daß das Verhältnis von Bindungs- zu Nullpunktsenergie klein ist; die uns besonders interessierende „effektive Zahl" Z_{eff} gibt hierbei den Ausdruck: Zahl der „freien" B-Elektronen n_F zu der Gesamtzahl $\overline{n}_{a,r}$ in dem mit Rücksicht auf die axiale und radiale Anisotropie korrigierten Volumen [1b].

$$Z_{\text{eff}} = \frac{n_F}{\overline{n}_{a,r}} = \left(\frac{S_0}{\overline{\varepsilon}_{a,r}}\right)^{3/2}. \qquad (1)$$

In Gleichung (1) bedeutet S_0 die Sublimationswärme bei $T = 0°$; diese stellt die Differenz zwischen der Energie eines isolierten Atoms und eines Atoms im Metall oder einer metallähnlichen Verbindung dar. Die Gleichung (1) wurde für einwertige Metalle mit abgeschlossenen inneren Schalen abgeleitet [1a] und auch für die ungesättigten Verbindungen als brauchbar gefunden, die wie Graphit und die Aromaten ein B-Elektron pro ungesättigtes Kohlenstoffatom enthalten; $\overline{\varepsilon}_{a,r}$ in Gleichung (1) ist die nach Mitteilung I und II [1] erhaltene mittlere Nullpunktsenergie der B-Elektronen, bei der die axiale und radiale Anisotropie, falls vorhanden, berücksichtigt ist. Da Gleichung (1) statistische Überlegungen zugrunde liegen, ist die Bestimmung von Z_{eff} nach Gleichung (1) nur bei solchen Substanzen erlaubt, die eine größere Zahl von B-Elektronen enthalten, also z. B. bei den kettenförmigen Polyenen (Abschnitt IId); sie stehen den Aromaten nahe, die als zyklische Polyene aufzufassen sind, die noch Querverbindungen enthalten können. Bei allen diesen Substanzen ist pro ungesättigtes Kohlenstoffatom ein B-Elektron vorhanden.

Die von der „Regel" erfaßten Substanzen enthalten aber meist nur wenige B-Elektronen, so daß eine statistische Betrachtungsweise hier nicht am Platze ist. Wenn aber die Wechselwirkung zwischen diesen B-Elektronen und den A-Elektronen betrachtet wird, so wird z. B. aus einem so einfachen ungesättigten Körper wie dem Äthylen $CH_2 = CH_2$ mit 2 B-Elektronen eine Verbindung, bei der 12 Valenzelektronen zu berücksichtigen sind; damit wird eine exakte Durchführung der Rechnungen dieses Vielkörperproblems nach den üblichen Methoden praktisch unmöglich (Abschnitt Ib).

Die „Regel" liefert das Resultat dieser Wechselwirkung und es ist nur die Frage, wie es theoretisch abzuleiten ist. Diese Ableitung wird hier mit Hilfe des Wigner-Seitzschen Correlation-Effektes [8] gegeben, der für die Metalltheorie entwickelt wurde und die Wechselwirkung „freier" Valenzelektronen insbesondere einwertiger Metalle liefert.

Die Gesamtenergie „freier" Elektronen setzt sich bekanntlich [8] aus 4 Termen zusammen: der Energie des untersten Zustandes E_0, der Nullpunktsenergie $\overline{\varepsilon}$, der Coulombschen Energie C und der Austauschenergie A, die negativ, aber kleiner als C ist:

$$E = -E_0 + \overline{\varepsilon} + C - A\,. \qquad (2)$$

Die Summe von C und A nennen wir ΔE und bezeichnen sie als Wechselwirkungsenergie. ΔE ist also der Zuwachs an Energie; er ist um so kleiner, je größer die Wechselwirkung von Elektronen antiparallelen Spins ist; ΔE entspricht einer Abnahme der Sublimationswärme. C und A werden durch die Integrale dargestellt:

$$\left.\begin{aligned} C &= \int \frac{e^2}{r_{12}} |\psi_1(1)|^2 |\psi_2(2)|^2 \, d\tau\,, \\ A &= \int \frac{e^2}{r_{12}} \psi_1(1)\,\psi_2(1)\,\psi_1(2)\,\psi_2(2)\, d\tau\,. \end{aligned}\right\} \qquad (3)$$

Der Wert des Austauschintegrals A ist bekanntlich um so größer, je kleiner die Differenz der kinetischen Energien der beiden Elektronen und je kleiner das Volumen τ ist, in dem sie sich befinden.

Die Größe der Wechselwirkung der B-Elektronen untereinander ergibt sich somit aus dem Wigner-Seitz-Effekt; die der A- und B-Elektronen wird aus der „Regel" abgeleitet (Abschnitt IIb). E. Hückel hat diese Wechselwirkung nicht berücksichtigt [9]. Dadurch werden einige Unstimmigkeiten zwischen den Ergebnissen von E. Hückel und dem Verfasser erklärt; wir kommen hierauf im Abschnitt Ib zurück. Aus dem als allgemein gültig erkannten Wigner-Seitz-Effekt ziehen wir eine wichtige Folgerung für die Spinverteilung der B-Elektronen eines Kettenmoleküls mit kleinen Gliedabständen: der energetisch wahrscheinlichste Zustand ist der, bei dem die Spins der Elektronen benachbarter Kettenglieder alternieren (Spinverteilungsregel, Abschnitt IIb).

Die „Regel" liefert als Ergebnis einer großen Zahl experimenteller Untersuchungen [10] die Abhängigkeit der Bindungsfestigkeit einer einfachen Bindung von der Lage der Störstelle (radikalisches Atom oder Rest, mehrfache Bindung) in offenen und geschlossenen Ketten. Sie ist als eine der wenigen allgemein gültigen

Tabelle I
Kohlenstoffketten

1a)	$CH_2{-}\overset{\alpha}{C}H{-}CH_2 \;\|\; \overset{\beta}{C}H_3$	G. Calingaert (13)
1b)	$CH_2{-}\overset{\alpha}{C}H{-}\overset{\beta}{C}H_2{-}\overset{\gamma}{C}H_2{-}\overset{\delta}{C}H_3$	F. Haber (14), O. Schmidt (10)
2)	$\cdot CH_2{-}CH_2 \;\; CH_3$	F. A. Paneth und W. Lautsch (15)
3a)	$CH_2{-}CH{-}CH_2 \;\|\; CH_2{-}CH{=}CH_2$	Ch. D. Hurd und H. T. Bollmann (16)
3b)	$CH{-}C{-}CH_2 \;\|\; CH_2{-}C{=}CH$	E. D. Farley und C. S. Marvel (17)
4)	$\cdot CH_2{-}CH_2 \;\|\; CH_2{-}CH_2\cdot$	J. Hamonet (18); R. Criegee (19)

Gesetzmäßigkeiten der organischen Chemie von erheblichem theoretischem und praktischem Interesse. Wie weit an ihr auch andere Forscher beteiligt sind, wurde früher erörtert [11]. Sie lautet:

Im reagierenden ungesättigten Molekül ist die neben der Störstelle stehende einfache Bindung verstärkt, die darauf folgende geschwächt; dieser Wechsel von starker und schwacher Bindung setzt sich mit abnehmender Intensität durch das Molekül fort. Die Regel stellt also ein Alternieren der Bindungsfestigkeit von der Störstelle aus fest, das sich durch das Molekül fortpflanzt, um in größerer Entfernung von der Störstelle unmerklich zu werden. An der schwächsten Stelle wird das Molekül gespalten; hier muß ein Unterschuß von A-Elektronen vorhanden sein. Die Spaltung erfolgt bei den Radikalen viel leichter als bei den Substanzen mit mehrfachen Bindungen; hier tritt sie meist erst bei höheren Temperaturen oder bei Einstrahlung kurzwelligen Lichtes ein. Radikale sind bekanntlich durch die Anwesenheit ungepaarter B-Elektronen gekennzeichnet. Wir wollen annehmen, daß die Energiezufuhr zu Substanzen mit mehrfachen Bindungen die Bildung ungepaarter B-Elektronen durch Anregung zur Folge hat. Die Störstelle bildet also ein ungekoppeltes Valenzelektron, das im Radikal (Tabelle I, 2 und 4) schon im Grundzustand vorhanden ist, bei der mehrfachen Bindung (Tabelle I, 1a, 1b, 3a, 3b) erst durch Energiezufuhr entsteht.

Der alternierenden Bindungsfestigkeit ordnen wir eine alternierende Dichte der zwischen den Rümpfen einer offenen oder geschlossenen Kette lokalisierten Valenzelektronen zu, so daß die unmittelbar neben der Störstelle befindliche Elektronendichte einen Maximalwert, die darauf folgende einen Minimalwert aufweist, deren Differenz mit der Entfernung von der Störstelle abnimmt. Diese Asymmetrie der Ladungsverteilung ist demnach bei den Radikalen schon im Grundzustand, bei den Substanzen mit mehrfachen Bindungen erst im angeregten Zustand vorhanden. Die Größe der Elektronendichte zwischen den Rümpfen ist maßgebend für die Größe der Übergangswahrscheinlichkeit der Valenzelektronen zwischen benachbarten Atomen im Sinne von Heitler-London und damit für die Bindungsfestigkeit. Ähnliche Alternierungserscheinungen, wie sie die „Regel" für einfach gebundene Kettenmetalle mit Störstellen gibt, liefert auch die in Abschnitt IIa beschriebene Einelektronenkette von Ewald und Hönl; auch bei heteropolaren Ketten finden sich Alternierungserscheinungen, wie Kossel gezeigt hat [12].

Die Regel läßt sich für Kohlenstoffketten durch die Schemata 1–4 illustrieren (Tabelle I); hier sind nur die schwachen Stellen der $C{-}C$-Bindungen durch senkrechte Striche gekennzeichnet; die Zahl der Striche gibt den Grad der Schwächung an.

Das Schema gilt auch für Substitutionsprodukte, z. B. für die Enolformen der Zucker [2]; weiter sind nicht nur die $C{-}C$-Bindungen, sondern auch die entsprechenden $C{-}H$-Bindungen verstärkt bzw. geschwächt; ferner gilt das Schema auch für zyklische Ketten und endlich können die Kohlenstoffatome der Kette bis zu einem gewissen Grade auch durch die mehrwertigen Elemente O und N ersetzt werden, wie Tabelle II zeigt; hier wurden nur diejenigen schwachen Bindungen, an denen Wasserstoffatome oder andere Reste beteiligt sind, durch senkrechte Striche gekennzeichnet.

Zum besseren Verständnis sei die Keto-Enolisomerie, die auch der Razemisierung des Eiweiß beim Krebsprozeß [6b] zugrunde liegt, durch eine Gleichung erläutert; wir wählen als Beispiel Azeton:

$$CH_3{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}CH_2 \;|\; H \longleftrightarrow CH_3{-}C(OH){=}CH_2.$$

Aus Beispiel 1b geht hervor, daß die Wirkung der Störstelle noch bis zur Bindung δ reicht. Den Beweis für die Spaltung in δ-Stellung zur Störstelle liefern eine Reihe von Beobachtungen über die Umwandlung von Sechserketten in Fünferketten gemäß Schema 1b. So tritt bei der Verkrackung von *n*-Hexan wie von Hexahydro-

Tabelle II
Andere Ketten

Typus	Beispiele, Autor
1) $CH_2{=}CH{-}CH_2{+}R$; $R{=}Cl$, NH_2 u. a.	Allylverbindungen; von Braun (20)
2)	Phenole
3) $O{=}\underset{R}{C}{-}\underset{R'}{C}{+}H$ (R'')	Aldehyde, Ketone, Keto-Enolisomerie
4) $O{=}\underset{R}{C}{-}\underset{R'}{C}{+}H{-}NH{-}CO$	Eiweiß

benzol in geringer Menge Amylen auf, das offenbar aus dem intermediär gebildeten α-Hexylen entstanden ist [10]. Es liegt eine homogene Gasreaktion vor, die durch die Gefäßwände nicht beeinflußt wird [21]. Die Umwandlung findet also beim Zusammenstoß zweier Moleküle im Gasraum statt; sie wird beim *n*-Hexan durch die Gleichungen wiedergegeben:

$$\underset{n\text{-Hexan}}{2\,CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3} \longrightarrow 2\,CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 + 2\,H_2$$

$$\downarrow$$

$$2\,CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 + 2\,CH_4$$

$$\underset{n\text{-Amylen (16)}}{}$$

In gleicher Weise entstehen bei der Gärung aus der Sechserkette der Glukose Fünferketten [16b]. Die Glukose reagiert hierbei in der Enolform $CH(OH){=}C(OH){-}CH(OH){-}CH(OH){-}CH(OH){-}CH_2(OH)$ mit der Doppelbindung in Endstellung [10]. An solchen Fünferketten wurden gefunden: *n*-Amylalkohol, *n*-Valeriansäure [22, 23].

Die Reichweite der Störstelle ist also beträchtlich; sie macht sich, wenn auch nur noch in schwachem Maße, in einer Entfernung längs den Bindungen von 4mal 1,5 Å = 6 Å geltend, und zwar hier in einer Verringerung der normalen Dichte der A-Elektronen. Diese Reichweite übertrifft die normale Reichweite der Molekülkräfte erheblich. Es liegt hier ein bemerkenswerter Fall von Fernwirkung vor, dessen Mechanismus auf der Veränderung der Dichteverteilung durch die Störstelle beruht. Diese Erscheinung konnte meines Wissens bisher nicht aufgeklärt werden. Fernwirkung, d. i. Wirkung über die Grenzen der Reichweite der Molekularkräfte, findet sich bei zahlreichen chemisch wie physiologisch wichtigen Reaktionen und macht sich teilweise auf große Entfernungen geltend. Wir kommen demnächst hierauf zurück.

b) Wechselwirkung nach Hückel und Penney. „Hybride Wellenfunktionen". Ein neues Äthylenmodell

An die Spitze seiner Untersuchungen über die Quantentheorie ungesättigter Verbindungen hat E. Hückel das Äthylen $CH_2{=}CH_2$ gestellt [24a] und von hier aus das Benzolproblem in Angriff genommen. Der leitende Gesichtspunkt war dabei die Annahme, daß die Elektronenkonfiguration des Äthylens aus der des Sauerstoffmoleküls $O{=}O$ abgeleitet werden könne, für das eine sorgfältige Untersuchung von Lennard-Jones vorliegt [25]. Da indes Sauerstoff paramagnetisch, Äthylen aber diamagnetisch ist, so haben die B-Elektronen in beiden Verbindungen verschiedene Funktionen und die Berechtigung dieser Ableitung erscheint zweifelhaft. In dieser Reihe wurde zur Untersuchung der Wellenfunktionen der B-Elektronen vom Graphit ausgegangen und dann systematisch die Molekülgröße und damit die Zahl der B-Elektronen verkleinert, so daß die Wirkung dieser Verkleinerung geprüft werden konnte. Da eine solche nicht gefunden wurde, ergab sich der Schluß, daß die Bindung in allen Fällen eine metallische ist wie beim Graphit, d. h. daß die B-Elektronen in erster Näherung „frei" sind.

Die wichtigste Schlußfolgerung, die E. Hückel für die Wellenfunktionen der A- und B-Elektronen zieht, ist die, daß sie zueinander orthogonal sind; dies kommt für Äthylen wie für Benzol in der Forderung zum Ausdruck, daß die Wellenfunktionen der B-Elektronen eine Knotenebene in der Molekülebene haben. Es lautet ja die Orthogonalitätsbedingung:

$$\int \psi_n \psi_m \overline{d\tau} = 0$$

in der zu den Wellenfunktionen die Eigenwerte E_n und E_m gehören. Die Orthogonalität ist bei Hückel dadurch bedingt, daß $E_n \neq E_m$ ist. Infolgedessen sind die axialen Quantenzahlen der Wellenfunktionen der A- und B-Elektronen ver-

schieden und die niedrigste Quantenzahl der B-Elektronen in axialer Richtung ist 2, das bedeutet Knotenebene in der Molekülebene. Bei dem vorliegenden Benzolmodell entspricht die axiale Quantenzahl 2 einem angeregten Zustand, während dem Grundzustand die axiale Quantenzahl 1 zukommt. Die Annahme der axialen Quantenzahl 2 für den Grundzustand gibt für den Zylinderkasten des Benzols Energiewerte, die mit den Lagen der Absorptionsbanden im nahen U.V. nicht vereinbar sind. Nach dem Kastenmodell kann die axiale Quantenzahl der Aromaten im Grundzustand nur 1 sein. Für den Graphit folgt dasselbe aus dem Umstand, daß in Richtung senkrecht zur Schicht praktisch keine Leitfähigkeit vorhanden ist (M I).

Die Hückelsche Auffassung kommt sehr anschaulich in den beiden Fig. 1 und 2 zum Ausdruck: Fig. 1 zeigt die Dichteverteilung im

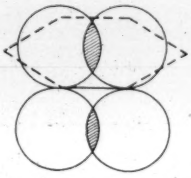


Fig. 1. Die Konfiguration der B-Elektronen im Benzol nach Hückel.

Benzol nach Hückel in der Darstellung von Sklar [26]; die Wolken der B-Elektronen an einem C-Atom bilden eine Hantel; die B-Elektronen befinden sich oberhalb und unterhalb der Benzolebene, in der sich nur die A-Elektronen bewegen. Ein ganz analoges Bild liefert Fig. 2,

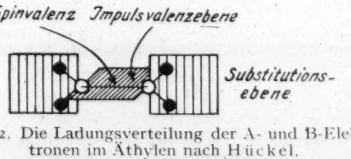


Fig. 2. Die Ladungsverteilung der A- und B-Elektronen im Äthylen nach Hückel.

die die Ebenen der Spinvalenzen (A-Elektronen) und der Impulsvalenzen (B-Elektronen) im Äthylen nach Hückel in der Darstellung von Ebel [27] zeigt. Die B-Elektronen sind auch hier senkrecht zur Molekülebene (Substitutionsebene) angeordnet und möglichst weit von dieser entfernt. Hier ergibt sich aber die bereits angeführte Schwierigkeit: eine Impulsvalenz erzeugt Paramagnetismus, das Äthylen ist aber diamagnetisch.

Wie bereits früher ausgeführt wurde [28], liegt nach der hier vertretenen Auffassung keine Orthogonalität zwischen den Wellenfunktionen der A- und B-Elektronen vor, da sie verschiedenen Schrödinger-Gleichungen angehören: für die B-Elektronen gilt $V =$ konst., während die Potentialfunktion der A-Elektronen nach $1/r$ verläuft.

Weiter liegt den Hückelschen Überlegungen die Voraussetzung zugrunde, daß die Wechselwirkung zwischen den B-Elektronen unter sich und mit den A-Elektronen vernachlässigbar klein ist [9]. Dies trifft insbesondere für den letzteren Fall nach der „Regel" nicht zu. Im Äthylen z. B. stehen alle Bindungen in α-Stellung zur Störstelle, die durch jedes der beiden B-Elektronen der Doppelbindung gebildet werden kann. Alle Bindungen müssen also verstärkt sein und dies ist auch, wie wir gleich sehen werden, tatsächlich der Fall.

Es ist sehr interessant, daß Penney in seinen Untersuchungen über das Äthylen [29] auf einem ganz anderen Wege zu den gleichen Ergebnissen gekommen ist. Er nimmt Kombinierung derjenigen Wellenfunktionen der verschiedenen Arten von Valenzelektronen im Äthylen an, deren Eigenwerte annähernd gleich sind, und nennt diese kombinierten (mixed) Funktionen „hybride Wellenfunktionen". Das Molekül, das mit Hilfe solcher hybrider Wellenfunktionen aufgebaut ist, gewinnt nach Penney „enorm an Stabilität". Dies Ergebnis ist ähnlich dem, das das Thomas-Fermi-Atom bei Berücksichtigung des Austauschs liefert. Die Austauschenergie wirkt sich dahin aus, daß der Zusammenhalt des Atoms verstärkt wird; insbesondere wird dadurch, wie Brillouin [30] und Jensen [31] festgestellt haben, der Radius des neutralen Atoms auf einen endlichen Wert reduziert. Dementsprechend werden bei den Molekülen bei Berücksichtigung dieses Effektes Dichteverteilung und Abstoßungspotential geändert: die Moleküle werden „härter", d. h. der Abstoßungsexponent wächst. Das Äthylen, das 2 B-Elektronen enthält, sollte also härter sein als das Äthan, das keine enthält, und daher beim Zusammenstoß weniger Energie aufnehmen als letzteres. Durch die größere „Härte" wird ja die Verweilzeit beim Stoß verkürzt und die Wahrscheinlichkeit des Energieübergangs verkleinert [32]. Nach den massenspektrographischen Untersuchungen des Verfassers über die Energieaufnahme von Gasmolekülen beim Zusammenstoß mit K^+-Ionen von 25 und 200 V [33] erwies sich Äthylen in der Tat als erheblich härter als Äthan, entsprechend seinen festeren Bindungen; es betrug die Energieaufnahme pro Stoß bei 200 V beim Äthylen 4,4, beim Äthan 6,4 eV. Die gleichen

Verhältnisse liegen beim *i* Butylen und *i* Butan vor; hier sind die entsprechenden Zahlen 5,2 und 7,7 eV.

Penney macht darauf aufmerksam [29], wie groß die Schwierigkeiten bei Anwendung der Störungsrechnung sind; sie liegen vor allen Dingen in der mangelnden Konvergenz. Aus diesen und anderen Gründen ist nicht einmal die Größenordnung der Lösungswerte mit Sicherheit feststellbar, ein Grund mehr, die hier benützte, halb empirische Methode zu verwenden.

Man sieht aus Fig. 2, wie bei Hückel der für die Doppelbindung so charakteristische Widerstand gegen Verdrehung zustande kommt: er wird durch den hierbei auftretenden Nullpunktsdruck [34] bewirkt, der durch das Ineinanderschieben der vorher getrennten Wolken der A- und B-Elektronen entsteht; die Haufen der B-Elektronen bilden gewissermaßen Nocken, die die Drehung verhindern.

Das hier vorgeschlagene Modell sieht ganz anders aus; es liefert für das Äthylen ein ganz ähnliches Bild wie für das Benzol: die B-Elektronen laufen in der Molekülebene um die im wesentlichen kugelsymmetrisch um die Rümpfe verteilten A-Elektronen wie im Lonsdaleschen Benzolmodell (Mitteilung I, Fig. 1); in beiden Fällen ist das Molekül eben. Die B-Elektronen bilden also im Äthylen gewissermaßen ein elastisches Band um das „zweidimensionale Molekül"; jede Verdrehung des Moleküls erzeugt eine Verlängerung des Bandes, die Arbeit gegen die Kohäsionskräfte erfordert.

Beim Äthylen sind nur α-Bindungen vorhanden. Erst die Untersuchung der Dichteverteilung in längeren Kettenmolekülen kann uns die Alternierungserscheinungen liefern. Dieser Untersuchung wenden wir uns nun zu; wir erstrecken diese auf Ein-, Zwei-, Drei- und Vier-Elektronenketten, je nachdem an dem einzelnen Kettenglied zur Bindung mit den benachbarten Gliedern 1, 2, 3, 4 Valenzelektronen zur Verfügung stehen. Die die Kettenglieder darstellenden Reste oder Atome sind also 1-, 2-, 3-, 4-„wertig" wie z. B. die folgenden

$$\dot{C}H_3 \quad \ddot{C}H_2 \quad \dddot{C}H \quad \ddddot{C}$$

II. Wechselwirkung, Dichte- und Energieverteilung auf Grund des Pauli-Prinzips

a) Die Einelektronenkette von Ewald und Hönl

Die nun zu besprechenden Methoden von Ewald und Hönl [35] sowie von Wigner und Seitz [36] unterscheiden sich formal von den bisher besprochenen dadurch, daß sie nicht von der Schrödinger-Gleichung oder der Störungsrechnung ausgehen, sondern vom Pauli-Prinzip, wenn auch häufig die Grenzen nicht scharf sind und das Pauli-Prinzip natürlich in allen Fällen zur Grundlage der Überlegungen gehört. Wie bei den Penneyschen Untersuchungen treten auch hier Konvergenzschwierigkeiten auf [35], die nur bei den einfachsten Modellen überwunden werden konnten.

Die wellenmechanische Formulierung des Pauli-Prinzips besagt, daß die Gesamteigenfunktion Ψ eines Systems von n-Elektronen als Funktion der Schwerpunkts- und Spinkoordinaten eine in allen Elektronen antisymmetrische Funktion ist. Wie Delbrück gezeigt hat [37], kann man die Eigenfunktion als Produkt zweier Funktionen schreiben, von denen die erste nur die Lagekoordinaten, die zweite die Spinkoordinaten enthält. Es ergeben sich daher zwei verschiedene Möglichkeiten der Zerlegung der antisymmetrischen Funktion Ψ:

Tabelle III

Funktion der Lagekoordinaten ψ-Funktion	Funktion der Spinkoordinaten	Physikalischer Charakter der Kette
a) antisymmetrisch	symmetrisch	paramagnetische Kette; Impulsvalenz; Spins ↑↑
b) symmetrisch	antisymmetrisch	diamagnetische Kette; Spinvalenz; Spins ↑↓

Die einfachste Form, in der eine antisymmetrische Funktion wiedergegeben wird, ist bekanntlich die der Determinante und es fragt sich nur, in welcher Weise man die Kombination der Lage- und Spinkoordinaten vornimmt, die erst zusammen die Gesamteigenfunktion ergeben. Wenn auch z. B. die Dichteverteilung durch die Funktion der Lagekoordinaten bestimmt ist, so hängt diese doch in ihrem Aufbau von den Symmetrieeigenschaften des Gesamtsystems ab.

Da die weitaus größte Zahl aller ungesättigten organischen Verbindungen diamagnetisch ist, so ist für unsere Zwecke die Berechnung des Falles b) in vorstehender Zusammenstellung gegeben. Es ist jedoch rechnerisch bequemer, den Fall a) zum Ausgangspunkt zu wählen und dann durch Vorzeichenänderung von a) zu b) überzugehen, wie dies Ewald und Hönl getan haben. Sie untersuchten den einfachsten Fall einer eindimensionalen Einelektronen-

kette aus n gleichartigen, in energetisch gleichen Zuständen befindlichen Atomen, die in gleichmäßigen Abständen angeordnet sind; zu jedem Atom der Kette gehört ein bindendes Elektron. Von den verschiedenen von Ewald und Hönl untersuchten Fällen interessiert uns hier nur die offene Kette ohne resultierendes Spinmoment, also mit der Spinsumme 0.

Die Determinante der noch nicht normierten Eigenfunktion der Elektronen der Kette von Ewald und Hönl lautet:

$$\psi(1,\ldots,n) = \begin{vmatrix} \psi_1(1)\,\psi_1(2)\cdots\cdots\psi_1(n) \\ \psi_2(1)\,\psi_2(2)\cdots\cdots\psi_2(n) \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \psi_n(1)\,\psi_n(2)\cdots\cdots\psi_n(n) \end{vmatrix}$$

wo $\psi_i(k)$ diejenige Eigenfunktion des (ungestörten) Einelektronenproblems bedeutet, bei welcher sich das k-te Elektron am i-ten Kern befindet. Neben der Normierungsforderung

$$\int |\psi_i(k)|^2 \, d\tau_k = 1$$

wird festgesetzt:

$$\int \psi_i(k)\,\psi_j^*(k)\,d\tau_k = \begin{cases} \alpha \text{ für } j = i \pm 1 \\ 0 \text{ für } j \neq i,\ i \pm 1 \end{cases}$$

wo α eine Überdeckungskonstante für unmittelbar benachbarte Atome darstellt, die als reell betrachtet wird.

Für die Dichtefunktion etwa des Elektrons 1 ergibt sich der Ausdruck:

$$\varrho_n(1) = \frac{\int \psi(1,\ldots,n)\,\psi^*(1,\ldots,n)\,d\tau^{[1]}}{\int \psi(1,\ldots,n)\,\psi^*(1,\ldots,n)\,d\tau} = \frac{Z_n}{N_n} \qquad (4)$$

in dem $d\tau$ das Volumenelement im Koordinatenraum aller, $d\tau^{[1]}$ dasjenige unter Auslassung der Koordinaten des ersten Elektrons bedeutet. Die Ermittlung der Werte der Zähler- und Nennerintegrale von Gleichung (4) erfolgt durch kombinatorische Überlegungen, wobei als Rekursionsformeln Tschebyscheffsche Polynome benützt werden.

Zur Ausführung dieser kombinatorischen Überlegungen wird die Determinante vollständig in die Summe der Produkte der „eingriffigen" [38] Funktionen $\psi_i(k)$ aufgelöst:

$$\psi = \sum_P \pm \psi_1(\,)\,\psi_2(\,)\cdots\psi_n(\,)\,. \qquad (5)$$

Hierbei ist über sämtliche Permutationen der Elektronennummern 1 bis n zu summieren, wobei das Vorzeichen + oder — zu wählen ist, je nachdem die Anzahl der Nichtfolgen in den angeschriebenen Elektronennummern gerade oder ungerade ist. In unserem Falle b) steht statt des $\pm$-Zeichens überall in Gleichung (5) nur das Pluszeichen. Die Ladungsdichte, die durch die Wechselwirkung aller Elektronen in der Kette erzeugt wird, ergibt sich für eine offene Kette ohne resultierendes Spinmoment zu

$$\left(1+(-1)^{k+1}\left[\frac{\sqrt{1+4\alpha^2}-1}{\sqrt{1+4\alpha^2}+1}\right]^k\right)\left(\frac{1}{\sqrt{1-4\alpha^2}}\sum_{i=1}^{\infty}\psi_i\psi_i^* - \frac{2\alpha}{\sqrt{1-4\alpha^2}\,(1+\sqrt{1-4\alpha^2})}\sum_{i=1}^{\infty}(\psi_i\psi_{i+1}^*+\psi_i^*\psi_{i+1})\right) \qquad (6)$$

Die Dichteschwankungen in der Nähe der Kettenenden werden durch den ersten Klammerausdruck wiedergegeben; sein höchster Wert liegt bei $k = 1$, sein niedrigster bei $k = 2$; mit wachsendem k strebt der Ausdruck einem Mittelwert zu. Ewald und Hönl haben das Resultat folgendermaßen ausgedrückt: „Es ergibt sich also eine gegen die asymptotisch erreichte Normalverteilung alternierende Dichteschwankung derart, daß der größte, stets positive Unterschied beim Endatom auftritt. Diese sehr merkwürdigen Dichteunterschiede nehmen mit wachsendem α zu und dringen weiter gegen das „Innere der Kette vor".

Man sieht sofort, daß dies Ergebnis mit dem Inhalt der „Regel" weitgehend übereinstimmt. In beiden Fällen handelt es sich um eine alternierende Dichteverteilung, die von Störstellen ausgeht und allmählich zu konstanter Verteilung führt; bei Ewald und Hönl sind die Störstellen die Kettenenden. Aber es sind doch auch erhebliche Unterschiede vorhanden. Während der E.-H.-Effekt die Wechselwirkung von nur einer Art von Valenzelektronen beschreibt, sind bei der Doppelbindungsregel zwei Arten von Valenzelektronen beteiligt. Auch liefert der E.-H.-Effekt die Dichteverteilung an den einzelnen Kettengliedern, während die Regel die Bindungsstärken und Dichteverhältnisse zwischen den Kettengliedern betrachtet.

Die Einelektronenkette von Ewald und Hönl ist natürlich eine Abstraktion; sie ist in vielen Fällen nicht zu verwirklichen. Bestände sie z. B. aus Wasserstoffatomen, so würde unter normalen Bedingungen der kleinste Stoß ihren Zerfall unter Bildung von Wasserstoffmolekülen herbeiführen.

b) Der Correlation-Effekt von Wigner-Seitz

Wir wenden uns nun der zweiten Methode zu, die die Wechselwirkung der B-Elektronen zu bestimmen gestattet, der von Wigner-Seitz

[36]. Von Mott und Jones ist eine Übersicht gegeben worden[8]; bezüglich der Einzelheiten sei auf die Originalarbeiten verwiesen. Mott und Jones nennen sie die Methode, „die den größten Erfolg bei der Berechnung der metallischen Bindung gehabt hat". Da wir die B-Elektronen der ungesättigten organischen Verbindungen als metallisch gebunden betrachten, wenden wir sie hier an und zeigen, daß der aus ihr fließende Wigner-Seitz-Effekt zur „Spinverteilungsregel" und damit zur Spaltungsregel führt.

Auch die Methode von Wigner und Seitz bestimmt nur die Wechselwirkung der B-Elektronen untereinander, nämlich der Leitungselektronen, aber sie führt zu einem wichtigen, allgemein anwendbaren Prinzip, dem Correlation-Effekt, der die Ladungsverteilung von Elektronen gleichen oder verschiedenen Spins angibt. Für Elektronen antiparallelen Spins ist die Wahrscheinlichkeit, einander nahe zu kommen, viel größer als für solche parallelen Spins. Wigner und Seitz drücken dies so aus, daß jedes Elektron von einem „Loch" umgeben ist, in das andere Elektronen nur schwer eindringen können; dieses „Loch" ist bei parallelem Spin erheblich größer als bei antiparallelem. Der Radius dieses „Loches" ist variabel und hängt von Spinrichtung, Abstand und Geschwindigkeit ab. Die beiden letzten Parameter entsprechen denen beim Zusammenstoß von Gasmolekülen: hier wird die Wirkung van der Waalsscher Kräfte in größerer Entfernung unmerklich und der Stoßdurchmesser nimmt mit wachsender kinetischer Energie ab.

In Fig. 3 gibt die Ordinatenachse die Wahrscheinlichkeit an, die beiden Elektronen im Abstand r/r_0 anzutreffen, wobei r_0 der Radius der

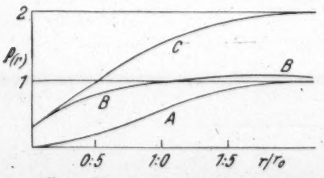


Fig. 3. Der Correlation-Effekt nach Wigner-Seitz. $P(r)$ ist die relative Wahrscheinlichkeit pro Einheitsvolumen, ein anderes Elektron vom angegebenen Spin in einem Abstand r von dem gegebenen Elektron zu finden. Weitere Erläuterungen im Text.

Einheitskugel ist, der bei den verschiedenen Metallen stark variiert; wir kommen hierauf sogleich zurück. Die Kurve A bezieht sich auf parallelen, die Kurve B auf antiparallelen Spin; C ist die Superposition beider. Die mittlere kinetische Energie der Elektronen ist nach der Fermi-Statistik durch ihre Dichte n gegeben. Es ist:

$$\left.\begin{aligned}\bar{\varepsilon} &= 1/2\, m\bar{v}^2 = 3/40\,(3/\pi)^{2/3}\cdot n^{2/3}\cdot h^2/m \\ &= k\cdot n^{2/3} = k\,V^{2/3} = k'/r_0^2\end{aligned}\right\} \qquad (7)$$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{2\,k'}{m}}\cdot 1/r_0\,.$$

Die mittlere Geschwindigkeit ist also dem Radius der Einheitskugel von Wigner und Seitz umgekehrt proportional; die Einheitskugel ist an Volumen V dem Einheitspolyeder gleich, das man dadurch erhält, daß man in den Mittelpunkten der Verbindungslinien eines Atoms zu den nächsten Nachbarn senkrecht zu diesen Ebenen errichtet. Bei einwertigen Metallen ist in der Einheitskugel nur ein Leitungselektron vorhanden. Indem die Entfernung in Fig. 3 in Einheiten von r_0 gemessen wird, trägt man dem Einfluß der variablen Geschwindigkeit nach Gleichung (7) Rechnung; mit der Geschwindigkeit stehen Impuls und Ausbreitungsvektor in engstem Zusammenhang, welch letzterer durch Division mit r_0 reduziert und damit eindeutig wird.

In der Methode von Wigner und Seitz werden Atomrümpfe und Valenzelektronen (Leitungselektronen) gesondert behandelt. Dementsprechend werden hier die im wesentlichen kugelsymmetrisch um die Rümpfe verteilten A-Elektronen diesen zugeordnet und die B-Elektronen den Leitungselektronen gleichgestellt, wobei das tertium comparationis ihre „Freiheit" ist. Abgesehen von den Vertretern der Azetylenreihe handelt es sich alsdann in allen Fällen um „Einelektronensubstanzen", die den von Wigner und Seitz ausschließlich untersuchten „Einelektronenmetallen" Na, Cu, Ag, Au zur Seite zu stellen sind.

Es ist schon vielfach, insbesondere von Hellmann [39] die These aufgestellt worden, daß Elektronen antiparallelen Spins „sich gegenseitig nicht stören"; hieraus ergibt sich ohne weiteres die Verkleinerung des Lochradius bei antiparallelem Spin. Die Hellmannsche These fließt aus dem Pauli-Prinzip, wonach in derselben Zelle des Phasenraumes:

$$\Delta x\cdot\Delta y\cdot\Delta z\cdot\Delta p_x\cdot\Delta p_y\cdot\Delta p_z = h^3$$

zwei Elektronen antiparallelen Spins untergebracht werden können. Wenn sie sich hierbei nicht stören, wird man zunächst annehmen, daß sie sich einander beliebig nahe kommen können, während dies bei Elektronen parallelen Spins nicht der Fall ist. Die Fig. 3 zeigt, daß dies nur in beschränktem Maße zutrifft. Man sieht, daß die Wahrscheinlichkeit, zwei Elektronen anti-

parallelen Spins in der Entfernung 0 zu treffen, nicht gleich 1, sondern gleich 0,25 ist, während die für parallele Spins 0 ist. In der Entfernung $r = r_0$ ist die Wahrscheinlichkeit für antiparallele Spins 1, für parallele 0,55. In dem Raum zwischen den Kettengliedern wird man also im wesentlichen Elektronen antiparallelen Spins erwarten. Es ist also derjenige Elektronenzustand eines Kettenmoleküls am wahrscheinlichsten, bei dem die Spins benachbarter Atome alternieren. Wir wollen diese Folgerung die „Spinverteilungsregel" nennen. Sie wurde schon früher aus rein chemischen Erfahrungen abgeleitet [10b] und wird noch öfters benützt werden.

Wenden wir sie auf die Einelektronenkette (s. unten) an, so erhalten wir das Schema:

$$\left.\begin{array}{cccccccc} \uparrow & \downarrow & \uparrow & \downarrow & \uparrow & & \uparrow & \downarrow \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \ldots\ldots\ldots\ldots & 0 & 0 \\ 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & & n-1 & n \end{array}\right\} \quad (8)$$

Da fast alle organischen Verbindungen diamagnetisch sind, muß die Spinsumme 0 und n eine gerade Zahl sein; dann aber sind die Spins an den beiden Enden der Kette antiparallel. Wir bringen im Abschnitt IIc experimentelle Ergebnisse, die mit dieser Folgerung übereinstimmen. Die B-Elektronen der obigen Einelektronenkette denken wir uns zunächst kugelsymmetrisch um die Kerne verteilt, die wir allmählich zusammenführen; die Kugeln haben einen Radius r_0, der größer ist als der halbe Abstand der Kettenglieder. Nach den von Hellmann [39] entwickelten Vorstellungen tritt dann Bindung zwischen benachbarten Kettengliedern durch Abnahme der Nullpunktsenergie ein, die dadurch bedingt ist, daß den einzelnen Elektronen nicht nur der Raum ihrer eigenen Kugel, sondern auch noch der der Nachbarkugeln zur Verfügung steht, in dem sie sich wegen des antiparallelen Spins gegenseitig praktisch nicht stören. Wir wollen diesen unter Energieentwicklung sich vollziehenden Vorgang „Kopplung" nennen.

Schalten wir nun in Formel (8) die Kopplung ein, so liegen die Verhältnisse in der Mitte der Kette und an ihren Enden ganz verschieden. Während die Bildung eines Spinpaares insbesondere in der Mitte einer langen Kette nach beiden Seiten mit der gleichen Wahrscheinlichkeit erfolgen kann, ist dies an den Kettenenden nicht der Fall; hier kann Spinpaarbildung nur in Richtung auf die Kettenmitte erfolgen. Wir erwarten daher ein Dichtemaximum zwischen 1 und 2 bzw. n und $n-1$ in Formel (8), dessen Höhe von der Größe der Überlappung abhängt; in der Kettenmitte dagegen wird die Elektronendichte konstant sein. Wir erhalten somit für die Dichteverteilung ein Bild, wie es Fig. 4 zeigt: Das Valenzelektron 2 wird zum größten Teil mit 1 ein Spinpaar bilden und nur zum geringen Teil mit 3; der größte Teil von 3 ist also unabgesättigt und wird mit 4 ein Spinpaar bilden, so daß zwischen 3 und 4 ein neues Maximum entsteht,

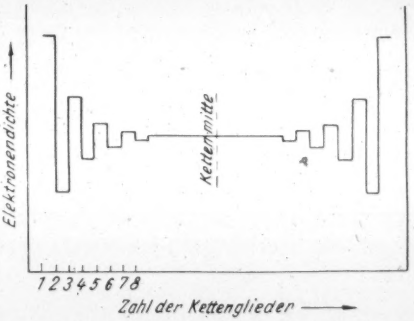


Fig. 4. Die Dichteschwankungen in der Einelektronenkette.

das jedoch niedriger ist als das von 1 und 2, da 3 und 4 weiter vom Rande entfernt sind und sich der Mitte nähern. Das gleiche gilt für die rechte Seite von Gleichung (8); wir bekommen also alternierende Dichteschwankungen, die vom Kettenende nach der Mitte an Intensität verlieren, wie es die „Regel" für die Kette beschreibt, deren Störstellen an den Kettenenden liegen (Tabelle I, 3a, 3b, 4). Unser Bild gibt noch eine weitere Erscheinung, die für die weiteren Überlegungen erhebliche Bedeutung hat. Wenn die Kette existenzfähig sein soll, kann die Kopplung der endständigen Valenzelektronen mit den Nachbarelektronen nicht vollständig sein. Also bleiben an den Endgliedern der Kette unabgesättigte Reste übrig, die eine besondere Reaktionsfähigkeit an diesen Stellen bewirken. Dies stimmt mit den experimentellen Ergebnissen überein. Wir kommen auf diesen Punkt, der in der Geschichte der theoretischen organischen Chemie eine große Rolle gespielt hat, im Abschnitt IId zurück.

Im Innern unserer Kette koppeln die Elektronen sowohl nach links wie nach rechts. Die sich hieraus formal ergebende „Teilbarkeit" der Elektronen [40] folgt unmittelbar aus der angewandten statistischen Betrachtungsweise. Sie folgt auch aus der Gleichung (3) für das Austauschintegral A, wenn der betrachtete Raum τ, über den integriert wird, kleiner ist als der Gesamtraum, der die verschmierte Ladung enthält.

Die Berechnung der Wechselwirkungsenergie ΔE nach Wigner-Seitz liefert ΔE als

Summe dreier Zusatzglieder zu der Energie des untersten Zustandes und der Fermienergie in Gleichung (2)', dies ergibt:

$$\Delta E = W_1 + W_2 + W_3 , \qquad (9)$$

wo W_1 den Beitrag für die gleichmäßige Verteilung der Elektronen in der Einheitskugel liefert, W_2 die Korrektur für parallelen, W_3 die für antiparallelen Spin darstellt. Die numerischen Werte sind nach Wigner-Seitz:

$$W_1 = 0{,}6\, e^2/r_0 ; \quad W_2 = -0{,}458\, e^2/r_0 ;$$
$$W_3 = -b \cdot e^2/r_0 .$$

Somit ist:

$$\boxed{\Delta E = (0{,}142 - b)\, e^2/r_0} \qquad (10)$$

Der Wert von b hängt von dem von r_0 ab; wird dieser in atomaren Einheiten gerechnet (0,532 Å), so ist:

$r_0 =$	1	2	5	10
$b =$	0,05	0,075	0,13	0,175

(11)

Die Werte von b sind nach der Schätzung von Wigner-Seitz auf etwa 20 Proz. korrekt.

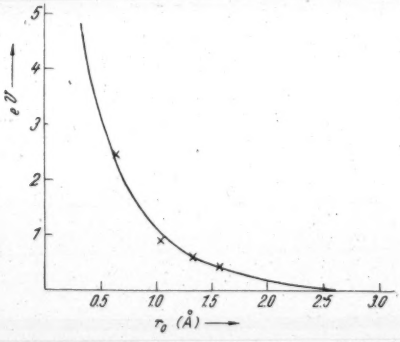


Fig. 5. Die Wechselwirkung ΔE in eV in Abhängigkeit vom Radius r_0 der Einheitskugel nach Wigner-Seitz.

In der Fig. 5 wurde nach Gleichung (11) die Wechselwirkung ΔE gegen den Radius r_0 aufgetragen. Man sieht, daß die Wechselwirkung für kleine Radien stark ansteigt; hierin kommt der Einfluß von r_0 in Gleichung (10) zum Ausdruck.

An Hand dieser Zahlen prüfen wir den in Mitteilung I[1]) [1a] für Graphit errechneten Wert von ΔW, der sich gemäß der Gleichung:

$$\Delta W = \bar{\varepsilon}_{a,r} - S_0 , \qquad (12)$$

wo S_0 den Mittelwert der Sublimationswärme für Graphit bei $T = 0$ [1a] ist, zu

$$\Delta W_{\text{Graph.}} = 5{,}0 \text{ kcal}$$

ergab. Wenn auch ΔE und ΔW verschiedene Bedeutung haben, wie die Gleichungen (10) und (12) zeigen, so hängen sie doch sehr eng zusammen. Wie in der ersten Mitteilung [1a] ausgeführt wurde, sollte auf Grund des Virialsatzes für einwertige Metalle $\bar{\varepsilon} = S_0$ sein. Dies trifft auch für Alkalimetalle größeren Atomvolumens zu, da hier die Wechselwirkung klein ist; hier ist in der Tat $\Delta W \sim 0$; hier ist aber auch $\Delta E \sim 0$, wie man leicht aus Formel (10) und (11) entnimmt. Für kleinere Radien sind ΔE und ΔW nicht mehr vollkommen gleich, es ergeben sich Abweichungen nach oben und unten, die durch verschiedene Gründe bedingt sind (vgl. auch die folgenden Ausführungen).

Wir berechnen zunächst den Radius r_0 der Einheitskugel für Graphit unter Berücksichtigung der in Mitteilung I gegebenen Korrekturen für die Anisotropie der Ladungsverteilung der B-Elektronen in der Graphitschicht in axialer Richtung und erhalten für $r_0 = 1{,}11$ Å $= 2{,}086$ AE. Dies liefert

$$\Delta E_{\text{Graph.}} = 18 \text{ kcal}.$$

Dieser Wert ist wahrscheinlich zu groß, da mit steigender Geschwindigkeit der Elektronen der Correlation-Effekt abnimmt [8].

Übertragen wir diese Überlegungen auf die Aromaten, so werden wir erwarten, daß bei den höchsten Gliedern der Reihe Graphit—Benzol die Verhältnisse denen des Graphits noch sehr ähnlich liegen. Je mehr wir uns aber in dieser Reihe dem niedrigsten Gliede, dem Benzol, nähern, um so größer werden die Abweichungen sein. Denn die Dichte der B-Elektronen nimmt vom Graphit zum Benzol kontinuierlich ab, während die Abstände benachbarter Kohlenstoffatome konstant bleiben. Das bedeutet, daß der Radius der Einheitskugel wächst und die Überlappung zunimmt. Die Überlegungen von Wigner-Seitz gelten aber für den Fall, daß keine Überlappung vorliegt; wenn diese eintritt, muß ein immer wachsender Teil der B-Elektronen aus der metallischen Bindung in die homöopolare übergehen, die effektive Zahl muß sinken und die Differenz der unter Annahme „freier Elektronen" berechneten Nullpunktsenergie und der Sublimationswärme steigen. Das entspricht durchaus dem Ergebnis der Rechnungen in Mitteilung II, Tabelle III, die ein kontinuierliches Absinken der effektiven Zahl und eine kontinuierliche Zunahme von ΔW ergibt, das für Benzol den Wert von 43 kcal $= 1{,}9$ eV liefert, also etwa das Doppelte des Wertes für Graphit, nach Wigner-

[1]) In Mitteilung I Gleichung (7) sind irrtümlich die Vorzeichen vertauscht.

Seitz berechnet. In der Differenz von 1,9 eV steckt nun aber außer dem Betrag der Wechselwirkung der B-Elektronen allein auch noch ein Teil der Wechselwirkung der A- und B-Elektronen; denn wir haben ja zur Berechnung der „Sublimationswärme" die Arbeit zur Spaltung des Benzols in die Pseudoatome CH benützt. An diesen Bindungen sind aber A- und B-Elektronen beteiligt. Wir werden annehmen, daß die Wechselwirkung der B-Elektronen allein etwas größer ist als die, die sich für Graphit nach Wigner-Seitz zu 0,8 eV berechnet, da die mittlere Geschwindigkeit der B-Elektronen im Benzol wegen der kleineren Dichte kleiner ist als im Graphit; wir schätzen sie zu 0,9 eV.

Wir haben also für das Benzol, das nur α-Bindungen enthält, folgende Wechselwirkungen:

1. Wechselwirkung der B-Elektronen untereinander $\sim 0{,}9$ eV,
2. Wechselwirkung der B- und A-Elektronen $0{,}4 - 1{,}3$ eV.

Die Werte beziehen sich pro B-Elektron der Einheitskugel. Der Wert von 0,4 eV entspricht der besonders lockeren C—H-Bindung. Die Wechselwirkung der A- und B-Elektronen wird hierbei durch den Zuwachs der Bindungsenergie in α-Stellung zur Störstelle gemessen. Dieser Zuwachs ist in Mitteilung II, Tabelle II angegeben.

Diese Wechselwirkung liefert für die in α-Stellung zur Störstelle stehende einfache Bindung gegenüber einer in β-Stellung stehenden meist eine solche Verstärkung, daß eine Sprengung z. B. der C—C-Bindung an dieser Stelle des Moleküls höchst unwahrscheinlich ist. Nehmen wir z. B. eine Verstärkung der α-Bindung gegenüber der β-Bindung von 1,0 eV an, so ist das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Sprengung der Bindungen β und α bei $T = 600°$ gegeben durch die Gleichung [10b]:

$$k_\beta / k_\alpha = e^{\frac{23000}{2 \cdot 600}} = 2{,}18 \cdot 10^8 .$$

Die Sprengung in α-Stellung statt in β-Stellung ist also in diesem Falle selbst bei einer Temperatur $T = 600°$ praktisch ausgeschlossen und wurde auch noch nie beobachtet.

Nach demselben Prinzip kann man unter Zugrundelegung der Erfahrungen über die Häufigkeit der Spaltungen in β-Stellung gegenüber der in δ die Größe der Energiedifferenz zwischen beiden Bindungen berechnen; man kommt zu dem Ergebnis, daß die Bindungsenergie der β-Bindung um etwa 5 kcal kleiner ist als die der δ-Bindung. Man erhält dann bei $T = 293°$ ein Verhältnis der Spaltungsgeschwindigkeiten von 167 : 1 und versteht, weshalb bei der Spaltung des Zuckers die in δ-Stellung so sehr viel seltener eintritt als die in β-Stellung.

c. Die Zweielektronenkette; Spaltungen, Vitamin D

Unter einer Zweielektronenkette verstehen wir eine solche, die zwei bindende Valenzelektronen pro Kettenglied enthält, also aus zweiwertigen Kettengliedern besteht. Hierhin gehören die wichtigsten zu besprechenden Ketten. Sie können offen oder geschlossen sein, müssen aber Störstellen enthalten. Wir betrachten zunächst den einfachsten Fall einer offenen, aus lauter gleichen, zweiwertigen Gruppen, z. B. der CH_2-Gruppe bestehenden Kette. Wir denken uns zunächst die Kettenglieder so weit auseinander gerückt, daß sie als nahezu entkoppelt betrachtet werden können; die Spins ihrer beiden Valenzelektronen sind alsdann parallel. Wiederum ist derjenige Zustand, in dem die Spins aufeinander folgender Reste alternieren, derjenige, dem der kleinste Energieinhalt entspricht, der also am wahrscheinlichsten ist. Er werde durch das Schema wiedergegeben:

$$\overset{\uparrow\uparrow}{C}H_2 \quad \overset{\downarrow\downarrow}{C}H_2 \quad (\overset{\uparrow\uparrow}{C}H_2 \quad \overset{\downarrow\downarrow}{C}H_2)_x \quad \overset{\uparrow\uparrow}{C}H_2 \quad \overset{\downarrow\downarrow}{C}H_2$$
$$1 \qquad 2 \qquad\qquad\qquad n-1 \qquad n$$

in dem die Wellenlinien andeuten, daß nur schwache Bindungen zwischen den Kettengliedern bestehen. Wir führen nunmehr die Kettenglieder näher aneinander und erhalten zwischen den Resten normale einfache Bindungen, während an den Kettenenden Störstellen in Form von ungekoppelten Valenzelektronen liegen gemäß dem Schema

$$\cdot \underset{1}{C}H_2 - \underset{2}{C}H_2 - (CH_2 - CH_2)_x - \underset{n-1}{C}H_2 - \underset{n}{C}H_2 \cdot \qquad (13)$$

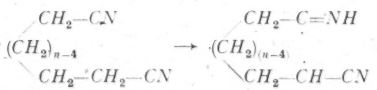
Ein besonders einfacher Fall dieser Art ist das 1,4 Butylen (Tabelle I, 4), das bereits in statu nascendi in zwei Moleküle Äthylen zerfällt [9] gemäß der Gleichung:

$$\cdot CH_2{}^{\alpha} \; CH_2{}^{\beta} \; CH_2{}^{\alpha} \; CH_2 \cdot \rightarrow 2\,CH_2 = CH_2 . \qquad (14)$$

An Stelle des unbeständigen Diradikals 1,4 Butylen tritt — offenbar unter erheblicher Energieentwicklung — Spaltung in β-Stellung zur Störstelle und Bildung von zwei Molekülen des sehr beständigen Äthylens ein. Der hohe Energiegehalt des Diradikals beruht darauf, daß die beiden an den Enden der Kette stehenden ungekoppelten Valenzelektronen wegen ihrer großen Entfernung nicht in einer Zelle des Phasenraumes untergebracht werden können; um dies zu bewirken, werden die beiden, an der β-Bindung beteiligten Valenzelektronen entkoppelt;

diese sind ja nach der Regel besonders schwach, da die Wirkungen der beiden Störstellen sich wegen der Gradzahligkeit von n ($n = 4$) addieren. Wenn die β-Bindung gesprengt ist und die beiden an der Bindung beteiligten Valenzelektronen auf die beiden Hälften des Moleküls verteilt sind, ist die Unterbringung aller Valenzelektronen so möglich, daß mehr Zellen doppelt besetzt sind. Dadurch tritt in bekannter Weise [39] eine Abnahme der Nullpunktsenergie der betreffenden Valenzelektronen ein.

Das Verschwinden des instabilen Diradikals 1,4 Bulylen könnte auch durch Zyklisierung bewirkt werden; diese tritt jedoch hier nicht ein, da der Viererring des Zyklobutans wegen der durch die starke Änderung des Tetraederwinkels hervorgerufenen Spannung recht unbeständig ist. Wenn n in Formel (13) größer ist als 4, sollte Zyklisierung relativ leicht eintreten, falls n gerade, schwerer, wenn n ungerade ist: Denn, wie oben ausgeführt, treten nach der Spinverteilungsregel bei enggepackten Ketten bei geradem n an den Kettenenden Elektronen antiparallelen Spins, bei ungeradem n aber solche parallelen Spins auf und es muß im letzten Falle eine Energie erfordernde Umquantelung eintreten. Hiermit steht das Ergebnis einer Reihe sehr bemerkenswerter Arbeiten von Ziegler [41] überein, der Dicyanide der Formel:



(15)

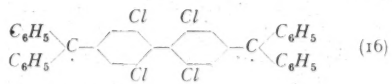
mit Hilfe von Lithiumäthylanilin kondensierte. Bei den höheren Dinitrilen, bei denen störende Nebenwirkungen zurücktreten, alternieren die Ausbeuten an Zyklisierungsprodukten immer in der Weise, daß sie bei den paarigen Verbindungen höher sind als bei den benachbarten unpaarigen.

Bei der Zyklisierung rücken die Kettenenden in der Molekülebene so nahe zusammen, daß die Elektronen bei antiparallelem Spin kombinieren und eine einfache Bindung bilden. Man wird fragen, was eintritt, wenn die Spins der ungekoppelten B-Elektronen sich in verschiedenen Ebenen befinden. Solche Fälle sind bei Diradikalen der aromatischen Reihe untersucht worden; da jedoch ihre Deutung insbesondere durch E. Hückel [42] von der hier vorgeschlagenen abweicht, so sei ganz kurz darauf eingegangen.

Ein Diradikal ist diamagnetisch, wenn die Spinsumme 0, paramagnetisch, wenn sie von 0 verschieden ist. Die ausgezeichnete Richtung z im Raume, die die Größe der Komponenten in dieser Richtung $\pm 1/2$ bestimmt, ist bei Aromaten durch die Ebene des „zweidimensionalen Moleküls" gegeben. Bei dem Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoff

(15a)

ist wohl anzunehmen, daß alle sechs Benzolkerne in einer Ebene liegen; denn wie Pierce [43] gezeigt hat, sind die Benzolmoleküle in der Flüssigkeit so orientiert, daß das einzelne von sechs Nachbarn in der Ringebene umgeben ist; auch die theoretischen Untersuchungen von Hückel ergeben für die drei Benzolkerne im Triphenylmethyl $(C_6H_5)_3\dot{C}$ komplanare Einstellung [44]. Da das Molekül eine Ebene bildet und die beiden radikalischen C-Atome durch eine gerade Zahl von CH-Gruppen von einander getrennt sind, ist die z-Richtung für beide Spins die gleiche, sie sind antiparallel und der Kohlenwasserstoff Formel (15a) muß diamagnetisch sein, was auch tatsächlich der Fall ist [45]. Wenn man nun in bekannter Weise durch Einführung von Substituenten in o-Stellungen zu der mittelsten Bindung die Orientierung der beiden Molekülhälften in Formel (15a) in eine Ebene durch „sterische Hinderung" unmöglich macht, wie dies beim o,o′ Tetrachlorderivat von Formel (15a)



(16)

der Fall ist, so sind die z-Richtungen in den beiden Molekülhälften verschieden und eine Absättigung der beiden Spins nicht mehr möglich; man wird erwarten, daß die Verbindung (16) paramagnetische Eigenschaften hat, was, wie E. Müller und H. Neuhoff gezeigt haben, auch tatsächlich der Fall ist; freilich ist die von ihnen gegebene Deutung von der vorliegenden sehr verschieden [46]. Ähnliche Verhältnisse liegen bei dem Schlenkschen Kohlenwasserstoff vor, der mit Formel (15a) isomer ist und sich von diesem nur dadurch unterscheidet, daß die substituierenden $(C_6H_5)_2C$-Reste sich nicht in p, sondern in m-Stellung befinden; man sieht ohne weiteres, daß auch hier eine komplanare Einstellung der beiden Molekülhälften nicht möglich ist, weil bei dieser die beiden inneren C_6H_5-Gruppen des obigen Restes nebeneinander keinen Platz haben. Der Schlenksche Kohlenwasserstoff muß daher paramagnetisch sein, was auch der Fall ist [45].

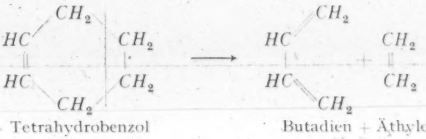
Dem 1,4 Butylen liegt der Typ

$$\cdot(CH_2)_n\cdot \qquad (17)$$

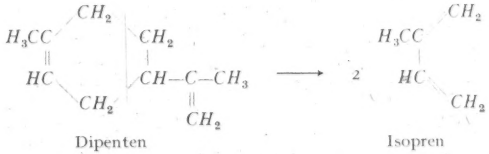
zugrunde, wo n eine gerade Zahl ist; auf ihn lassen sich alle Typen der Tabelle 1 zurück-

führen, wenn man berücksichtigt, daß, wie ausgeführt, eine mehrfache Bindung nur im angeregten Zustand wirksam ist und daher durch ein ungekoppeltes Valenzelektron ersetzt werden kann, das wir in den Formeln durch einen Punkt ausdrücken. In Formel (17) läßt sich noch eines der beiden ungekoppelten Valenzelektronen durch einen einwertigen Rest ersetzen; dadurch werden auch die Beispiele der Tabelle I mit nur einer Störstelle auf den Typus Formel (17) zurückgeführt; wir kommen hierauf noch zurück.

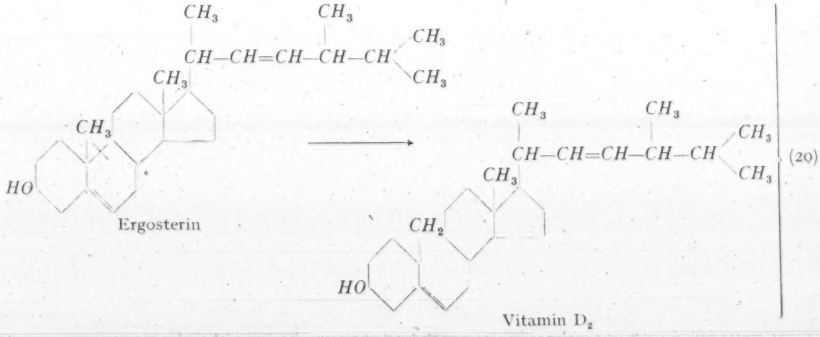
Von den außerordentlich zahlreichen Anwendungen dieser Überlegungen auf die verschiedensten Klassen ungesättigter organischer Verbindungen: Kohlenwasserstoffe [2], Aldehyde [2], Ketone [2], Karbonsäuren [47], Zucker [2], aromatische Verbindungen aller Art [1b] sollen zunächst die Spaltungen zyklischer Zweielektronenketten mit Störstellen, und zwar von Sechserringen, besprochen werden; so führen zur Bildung der wichtigsten Kautschukkohlenwasserstoffe Butadien bzw. Isopren die Spaltungen von Tetrahydrobenzol Gleichung (18) (Schmidt [10a]) bzw. Dipenten Gleichung (19) (Staudinger [48]), während die Spaltung des Dihydrobenzolderivates Ergosterin Gleichung (20) (Lettré [5]) zur Bildung des antirachitischen Vitamins D_2 führt. Diese Spaltungen erfolgen bei Energiezufuhr durch Wärme und Ultraviolettlicht. Es wird genügen, wenn wir die Formelbilder anschreiben und die Spaltstelle durch einfache senkrechte Striche markieren; der Spaltungsmechanismus läßt sich auf Grund der Regel ohne weiteres entnehmen; nähere Einzelheiten sind in früheren Arbeiten enthalten [2, 10].



Tetrahydrobenzol — Butadien + Äthylen (18)



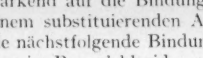
Dipenten — Isopren (19)



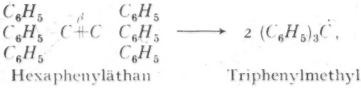
Ergosterin — Vitamin D_2 (20)

Nach der üblichen Schreibweise sind zur Vereinfachung in Gleichung (20) alle Wasserstoffatome in den Formeln der Sechserringe weggelassen. In den Ausgangsverbindungen der Reaktionen Gleichung (19) und (20) sind je zwei Doppelbindungen vorhanden, die beide so gelegen sind, daß sie zu den Spaltungsstellen sich in β-Stellung befinden, sich also gegenseitig verstärken und damit die Spaltung erleichtern.

Wie in Mitteilung II [1b] ausgeführt wurde, können die B-Elektronen der Aromaten als weitgehend entkoppelt betrachtet werden. Eine Phenylgruppe wirkt daher nach der Regel verstärkend auf die Bindung zwischen dieser und einem substituierenden Atom, schwächend auf die nächstfolgende Bindung in dem Substituenten; im Benzylchlorid



ist daher die Bindung α verstärkt, die Bindung β geschwächt; diese Verstärkung bzw. Schwächung ist nicht so groß, wie wenn statt des Phenylkerns zwei sich verstärkende Doppelbindungen vorhanden wären, da die Wirkung der beiden in o-Stellung zur alifatisch-aromatischen Bindung stehenden radikalischen Atome sich subtrahiert, während die der beiden in *m*-Stellung stehenden, aber entfernteren sich wieder addiert; im ganzen wirkt ein Benzolkern als Substituent gleich $1^1{}_2$ Doppelbindungen [49], was mit dieser Überlegung übereinstimmt. Die Verstärkung der Bindung α macht sich thermochemisch in der höheren Bindungsenergie geltend [1b]. Eine wichtige Anwendung findet die Regel in der bekannten Spaltung in der Hexaphenyläthanreihe [50]:



Hexaphenyläthan — Triphenylmethyl (21)

wo die β-Stellung besonders schwach ist. Die Spaltung erfolgt hier also durchaus in Übereinstimmung mit der Regel. E. Hückel [44] ist der Ansicht, daß die Spaltung in der Hexaphenyläthanreihe ein Resonanzeffekt ist, der dadurch hervorgerufen wird, daß bei der Bildung von Triphenylmethyl die drei Phenylgruppen unter Energiegewinn in eine Ebene rücken können. Daß ein solcher Effekt vorhanden ist, zeigt die schon oben angeführte Orientierung der Benzolmoleküle zueinander im flüssigen Zustand. Daß dieser Effekt aber nicht den Hauptbeitrag zur Spaltung liefert, ergibt sich schon daraus, daß man ohne Beeinträchtigung der Wirkung einen Teil der Phenylgruppen durch Allylgruppen ersetzen kann, bei denen solche Orientierungsmöglichkeiten nicht mehr vorhanden sind [50]; die Allylgruppe ist hierbei so eingebaut, daß wiederum die Äthanbindung in Gleichung (21) in β-Stellung zur Doppelbindung der Allylgruppe steht. Es kann also keinem Zweifel unterliegen, daß die Spaltung in der Hexaphenyläthangruppe ebenfalls von der „Regel" beherrscht wird.

d) Die Dreielektronenkette: Polyene, Vitamin A. Die Vierelektronenkette: Azetylen, Diazetylen

Der einfachsten offenen Dreielektronenkette kommt die Formel:

$$\cdot(\dot{C}H)_m\cdot \text{ bzw. } \cdot(-CH{=}\dot{C}H-)_n\cdot \qquad (22)$$

zu. Substanzen dieser Formulierung sind nicht bekannt. Die Polyene leiten sich von der Formel

$$H(-CH{=}CH-)_nH \qquad (23)$$

ab, in der die ungekoppelten Valenzelektronen an den Kettenenden verschwunden sind. Es ist daher zweckmäßiger, die Polyene als Einelektronenketten aufzufassen, wobei die durch die A-Elektronen gebildeten einfachen Bindungen nur die Aufgabe besitzen, die Abstände in der Kette zu fixieren, die in erster Näherung als konstant betrachtet werden. Wir schreiben im folgenden die Polyene häufig

$$R(-\dot{C}H-\dot{C}H-)_nR\,, \qquad (23a)$$

hier bedeuten die Punkte B-Elektronen, von denen wie bei den Aromaten und dem Graphit je ungesättigtes Kohlenstoffatom eines vorhanden ist; über die Dichteverteilung soll durch diese Punkte nichts ausgesagt werden. Das niedrigste Glied der Polyene mit $n = 2$ ist das Butadien, das praktisch als Ausgangsprodukt für den Bunakautschuk, theoretisch insbesondere wegen der Thieleschen Untersuchungen eine große Bedeutung hat. Wir werden hierauf sogleich eingehen.

Den einfachsten zyklischen Polyenen kommt die Formel:

$$(-\dot{C}H-\dot{C}H-)_n \qquad (24)$$

zu; der kleinste Wert von n, bei dem Zyklisierung bekannt ist, beträgt 3; er kommt dem Benzol zu, das in der letzten Mitteilung [1b] behandelt wurde. Von den höheren Gliedern der Reihe ist nur das Zyklooktatetraen mit $n = 4$ bekannt. Bei kreisförmiger Anordnung der Kettenglieder von Formel (24) sind die Radien von $n = 4$ an größer als der Wirkungsradius des Kohlenstoffatoms, so daß sich in der Mitte der Molekülebene eine Stelle befindet, die arm an B-Elektronen ist. Die Dichteverteilung der B-Elektronen dieser Verbindungen sowie ihr Energiespektrum lassen sich in ähnlicher Weise wie beim Benzol durch ein Kastenmodell beschreiben, das hier die Form eines Zylinderringes hat [51]. Wir wollen uns im folgenden auf lineare Polyenketten beschränken.

Schalten wir nunmehr in Formel (23) die Wechselwirkung der B- und A-Elektronen ein, so sollten sich Abstandsänderungen zwischen den Anfangsgliedern der Kette ergeben; doch reicht

die Genauigkeit der bisherigen röntgenographischen Messungen zur Entscheidung nicht aus; die Meßfehler werden zu $\pm 0{,}15$ Å angegeben [52], das sind $\pm$ 11 Proz. des Gesamtwertes.

Nach den Ausführungen in IIb muß man erwarten, daß wegen des Auftretens ungekoppelter Reste von Valenzelektronen die Kettenenden bei Anlagerungsreaktionen besonders bevorzugt sind, was auch tatsächlich der Fall ist.

Das so erhaltene Bild ist vollkommen identisch mit der Vorstellung, die Thiele [53] schon vor mehr als 40 Jahren durch die Annahme von Restvalenzen an den Kohlenstoffatomen 1 und 4 des Butadiens durch die Formulierung zum Ausdruck brachte:

$$\begin{matrix} C=\overset{\frown}{C}-C=C \\ | \qquad\quad | \\ 1\ 2\ 3\ 4 \end{matrix} \qquad (25)$$

übrigens haben schon Eyring, Sherman und Kimball [54], wenn auch auf Grund anderer Überlegungen darauf aufmerksam gemacht, wieviel Quantentheorie in den Thieleschen Überlegungen steckt. In Formel (25) bedeutet der Bogen eine Bindungsverstärkung, der senkrechte Strich eine Restvalenz im Sinne Thieles; die Wasserstoffatome sind weggelassen. Bei gleichzeitiger Anlagerung von 2 H oder 2 Br Atomen wird man Addition an den Restvalenzen in 1 und 4 erwarten, bei stufenweiser ist eine solche in 1,2 und 1,4 möglich. Denn wenn zunächst z. B. Bromaddition in 1 erfolgt:

$$BrCH_2-\dot{C}H-\dot{C}H-\dot{C}H_2,$$

dann entsteht eine neue Kette mit den Enden in 2 und 4, an denen wiederum Addition erfolgen kann. Man erhält also Addition in 1,2 und 1,4, die beide beobachtet sind.

Unter bestimmten Bedingungen, bei der Anlagerung von Wasser an das Polyen Carotin in der Leber durch das Ferment Carotinase, erfolgt Addition mit nachfolgender Spaltung in der Mitte der Polyenkette; hierbei entsteht das Vitamin A, das antixerophthalmische Eigenschaften hat. Diese physiologisch außerordentlich wichtige Reaktion kann so gedeutet werden, daß die Wasseranlagerung an dem an der Carotinase adsorbierten Carotin stattfindet, wobei die besonders aktiven Enden der Polyenkette inaktiviert werden. Dann bleiben zur Anlagerung nur die nicht am Ende befindlichen Doppelbindungen übrig und man überzeugt sich leicht, daß die mittelste Doppelbindung sterisch für die Anlagerung begünstigt ist, weil hier die raumerfüllenden Substituenten am weitesten entfernt sind. Ist die Anlagerung von H_2O erfolgt, so ergibt sich die Spaltung an der Anlagerungsstelle nach der „Regel", worauf an die Reste nochmals Wasseranlagerung erfolgt. Die Reaktionsfolgen zeigt Fig. 6.

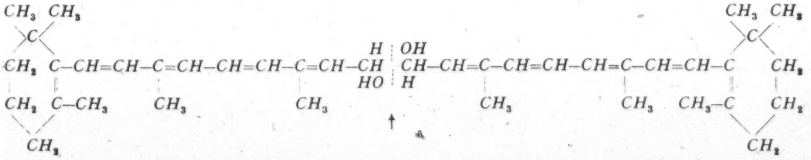


Fig. 6. Anlagerung von 2 Molekülen Wasser an β-Carotin unter Bildung von Vitamin A. Das erste Molekül $H \cdot OH$ wird an die mittelste Doppelbindung angelagert, dann erfolgt Spaltung nach der „Regel", endlich Anlagerung des restlichen $HO \cdot H$ an die Teilstücke.

Als letzte Kette betrachten wir die Vierelektronenkette, die aus vierwertigen Atomen oder Resten besteht; sie würde im Graphit vorliegen, wenn dieser 4 Valenzelektronen ins Gitter schicken wurde, was nicht der Fall ist. Auch die Kette

$$\cdot(-C\equiv C-)_n\cdot$$

ist nicht bekannt. Dagegen liegt die Kette

$$H(-C\equiv C-)_nH$$

dem Azetylen ($n=1$) und Diazetylen ($n=2$) zugrunde. Die Verbindungen sind stark endotherm und unbeständig, offenbar wegen der hohen Dichte und Nullpunktsenergie der B-Elektronen. Der leicht eintretende Zerfall in graphitischen Kohlenstoff und Wasserstoff führt die Vierelektronenkette in eine Dreielektronenkette über.

III. Zusammenfassung. Metallische und homöopolare Bindung; „metallischer" Wasserstoff

In den vorstehenden Ausführungen wurden die Überlegungen der beiden ersten Mitteilungen über Graphit [1a] und Aromaten [1b] auf sämtliche ungesättigten organischen Verbindungen ausgedehnt; sie alle sind durch den Gehalt an lockergebundenen Valenzelektronen, an B-Elektronen, gekennzeichnet, die ihre Reaktionsfähig-

keit, damit ihre leichte Anregbarkeit und den langwelligen Teil ihres Absorptionsspektrums bestimmen. Alle diese B-Elektronen werden in erster Näherung als „frei" betrachtet. Der Grad dieser Freiheit wird durch die „effektive Zahl" bestimmt, die den Prozentsatz „freier" Elektronen von der Gesamtzahl aller B-Elektronen angibt; diese ist nach Gleichung (1) von der Höhe der Sublimationswärme abhängig, die ihrerseits wieder durch die Wechselwirkung bestimmt wird. Die Wechselwirkung der „freien" Valenzelektronen läßt sich nach Wigner-Seitz bestimmen; sie ergibt sich aber auch aus der „Regel". Während nun bei Wigner-Seitz lediglich die Wechselwirkung der „freien" Elektronen untereinander erhalten wird, liefert die „Regel" im wesentlichen die der B- und A-Elektronen. Dadurch ist bis zu einem gewissen Grade eine Aufteilung der hier beteiligten Energien möglich. Die „Regel", die aus einem sehr großen Tatsachenmaterial abgeleitet und allgemein gültig ist, stellt daher eine experimentelle Methode zur Bestimmung eines wesentlichen Teiles dieser Wechselwirkung dar, so daß man Näherungswerte über die Größe der hier in Frage kommenden Energien erhält. Das ist deshalb besonders wichtig, weil die theoretische Berechnung in vielen Fällen wegen mangelnder Konvergenz [29] unausführbar wird. Die Berücksichtigung der Wechselwirkung erfordert möglicherweise eine neue Berechnung der Bindungsenergien, auf die später zurückzukommen sein wird.

Die „Regel" gilt für organische Substanzen mit Störstellen, die durch vorhandene oder durch Anregung erzeugte, ungekoppelte B-Elektronen gebildet werden. Von diesen Störstellen gehen Alternierungserscheinungen in der Bindungsfestigkeit aus, die mit wachsender Entfernung von der Störstelle an Intensität abnehmen. Diesen wurden nach Heitler-London Alternierungserscheinungen in der Elektronendichte und nach dem Correlation-Effekt solche des Spins zugeordnet, die zu der wichtigen Spinverteilungsregel führten, die ebenfalls durch eine Reihe von Beispielen illustriert wurde (Abschnitt IIb). Hiernach ist der wahrscheinlichste Zustand z. B. in einer Einelektronenkette der, daß bei benachbarten Elektronen die Spins antiparallel sind. Diesem Zustand entspricht ein Minimum an Energie. Die „Regel" steht hiernach in engster Beziehung zum Wigner-Seitz-Effekt und auch zu den von Hellmann [39] entwickelten Vorstellungen, wonach die homöopolare Bindung auf eine Verringerung der Nullpunktsenergie der Valenzelektronen antiparallelen Spins zurückzuführen ist.

Durch den in der vorliegenden Arbeit erbrachten Nachweis, daß die Wechselwirkungsenergie der B-Elektronen beträchtliche Werte annehmen kann, ergeben sich neue Gesichtspunkte zu einer Reihe wichtiger Fragen wie der Absättigung der Valenzen, der „Teilbarkeit" der Elektronen [40], der „gerichteten" und „nicht gerichteten", „nicht lokalisierten" Valenzen, der homöopolaren Bindung und ihrer Beziehung zur metallischen.

Zur Frage der „Valenzabsättigung" ist ja zu berücksichtigen, daß an der Verstärkung der einfachen, in α-Stellung zur Störstelle befindlichen Bindung nicht zwei, sondern drei Elektronen teilnehmen, daß an den in der Nähe der Störstelle befindlichen einfachen Bindungen wechselnde Anteile von Ladungen beteiligt sind und daß es lediglich auf die Größe der Ladungsdichte zwischen den benachbarten Rümpfen ankommt, ob eine Bindung normal, verstärkt oder geschwächt ist. Diese Verhältnisse lassen sich am einfachsten mit dem Bild der „Teilbarkeit" der Elektronen beschreiben.

Auch der Unterschied zwischen den A-Elektronen, die an den gerichteten Valenzen beteiligt sind, und den B-Elektronen, die den nicht gerichteten, nicht lokalisierten zuzuordnen sind, wird dadurch verwischt, daß an der gleichen Bindung beide Arten von Elektronen beteiligt sein können. Ganz entsprechend den Ausführungen von Penney gibt es eine Reihe von Wellenfunktionen von A- und B-Elektronen, die zum gleichen Energiewert gehören. Die Hückelschen Modelle für Äthylen und Benzol sind daher durch die hier vorgeschlagenen zu ersetzen.

Zur Frage der metallischen und homöopolaren Bindung ergeben die Arbeiten dieser Reihe gleichfalls neue Gesichtspunkte. Man kommt zu einer ganz verschiedenen Definition der metallischen Bindung, je nachdem man bei der Charakterisierung eines Metalls von Symmetriebetrachtungen über die Lage seiner Atome oder von solchen über die Wellenfunktionen seiner Leitungselektronen ausgeht. Im ersten Falle ist das wesentliche Merkmal des Metalls, daß jedes Atom gleichwertig ist [55]. Die Bausteine eines Metalls sind also Atome, die eines Nichtleiters, z. B. festen Wasserstoffs, Moleküle [55]. Wir werden gleich sehen, wie gerade in diesem Fall homöopolare und metallische Bindung ineinander übergehen. Die Definition ist beim Graphit, dem Ausgangspunkt unserer Betrachtungen, nicht zweckmäßig, da in ihm keine isolierten Atome vorliegen und er doch ein Metall darstellt.

Die Charakterisierung durch die Wellenfunktionen der Leitungselektronen, die ebene Wellen bilden, ist identisch mit der Annahme ihrer „Freiheit"; sie bilden das Fermigas und dieser Gesichtspunkt gestattet in der Tat,

Metalle und ungesättigte Verbindungen in der gleichen Weise zu charakterisieren: Sie sind beide dadurch definiert, daß sie Valenzelektronen (B-Elektronen) besitzen, die in nicht lokalisierten Bindungen untergebracht sind und als mehr oder weniger „frei" betrachtet werden dürfen; der Grad der „Freiheit" wird durch die „effektive Zahl" gegeben.

Auf die nahe Verwandtschaft von homöopolarer und metallischer Bindung ist schon öfters, insbesondere von Mott und Jones [5] hingewiesen worden. Sie tritt besonders bei den Untersuchungen über das Verhalten von Wasserstoff bei sehr hohen Drucken hervor. Im normalen Zustand ist bekanntlich das Wasserstoffmolekül der Typus einer homöopolaren Verbindung. Wigner und Huntington haben nun berechnet [7], daß fester Wasserstoff bei sehr hoher Kompression metallische Eigenschaften annimmt, und Sommerfeld und Welker [8] haben gefunden, daß beim „eingesperrten Wasserstoffatom" das Elektron durch Verkleinerung des Radius des Kugelkastens, also ebenfalls durch Kompression, bei $r_0 = 0{,}97$ Å „frei" wird und somit die charakteristische Eigenschaft eines Leitungselektrons annimmt. Die „Freiheit" ist hier offenbar dadurch bedingt, daß das Verhältnis von Bindungsenergie zu Nullpunktsenergie klein ist. Damit sind wir bereits bei der wichtigsten Eigenschaft der B-Elektronen angelangt, daß sie nämlich „locker" gebunden sind. Die Definition der B-Elektronen der ungesättigten organischen Verbindungen und der Leitungselektronen geht also von dem gleichen energetischen Gesichtspunkt aus und die Differenzen im einzelnen Fall sind nur quantitativer Art und werden durch die Größe der „effektiven Zahl" gegeben.

Es ist von Interesse, Dichte und Nullpunktsenergie der B-Elektronen im Graphit und Benzol mit denen der Elektronen im „metallischen Wasserstoff" zu vergleichen. Der Radius der nach Wigner-Seitz definierten „Einheitskugel" ist druckabhängig; wir setzen r_0 gleich dem für das „freie" Elektron im „eingesperrten Wasserstoffatom", also gleich 0,97 Å = 1,835 AE. Durch graphische Auswertung nach Gleichung (11) erhalten wir $b = 0{,}071$ und damit $\overline{n} = 26.2 \cdot 10^{22}$, $\overline{\varepsilon}$ nach Gleichung (7) = 204,2 kcal. Z_{eff} wird nach Gleichung (12), (11) und (1) zu 85,9 Proz. gefunden, ist also im „metallischen Wasserstoff" kleiner als im „eingesperrten", wo $Z_{\text{eff}} = 100$ Proz. ist. Zwischen beiden Arten von Wasserstoff besteht eine Differenz, die darauf beruht, daß der in den Randgebieten auftretende Dichteabfall [59, 1a, 1b] sich naturgemäß bei einem Kasten atomarer Dimensionen viel stärker auswirkt als bei einem makroskopischer Dimensionen. Die Elektronendichte im „metallischen" Wasserstoff von Wigner-Huntington ist also isotrop, die im „eingesperrten Wasserstoffatom" von Sommerfeld-Welker anisotrop.

Die Tabelle IV gibt eine Zusammenstellung der besprochenen Werte.

Tabelle IV

	$\overline{n}_{a,r} \cdot 10^{22}$	$\overline{\varepsilon}$ in kcal	Z_{eff} in Proz.
Metallischer Wasserstoff	26,2	204,2	85,9
Graphit	15,0	157	97
Benzol	15,1	145	90

Der Anisotropie der Ladungsverteilung in den zweidimensionalen Substanzen Graphit und Benzol in axialer Richtung (senkrecht zur Schicht) beim Graphit und in axialer und radialer Richtung beim Benzol ist durch Mittelwertbildung Rechnung getragen, was durch die Suffixe a, r bei $\overline{n}$ zum Ausdruck kommt. Bei dieser Berechnung der Dichte wurde wie bei Sommerfeld das Ionenvolumen vernachlässigt. Dies macht beim Benzol etwa 25 Proz. des nach Mitteilung II korrigierten Gesamtvolumens aus, beim Silber beträgt aber nach Biltz [60] das Ionenvolumen 90 Proz. des Gesamtvolumens, man kommt daher für dieses Metall zu ganz unwahrscheinlichen Werten für Dichte und Nullpunktsenergie der Leitungselektronen, wenn man annimmt, daß dies Ionenvolumen für die B-Elektronen undurchdringlich sei. Es scheint daher, wie schon früher vermutet wurde [1a], im Innern des Metalls bzw. Moleküls ein Ramsauer-Effekt vorzuliegen, der den langsamen B-Elektronen eine wenigstens teilweise Durchdringung des Ionenvolumens ermöglicht.

In den Arbeiten dieser Reihe wurden die Erscheinungen bei den ungesättigten organischen Verbindungen auf die Grundlagen der nichtklassischen Wechselwirkung, das Pauliprinzip und die Nullpunktsenergie der B-Elektronen, zurückgeführt. Das physikalische, chemische und physiologische Verhalten erwies sich als weitgehend bestimmt durch die Dichteverteilung dieser Valenzelektronen, wie sich dies bei den Aromaten, den Krebskohlenwasserstoffen und den von der „Regel" beherrschten Spaltungsprozessen gezeigt hat. Besonders tritt die Bedeutung der Kompression, auf die schon mehrfach hingewiesen wurde, auch hier wieder hervor. Wie sich ihre Wirkung in den einfachsten Fällen, dem hochkomprimierten festen Wasserstoff von Wigner und Huntington, dem eingesperrten Wasserstoffatom von Sommerfeld und Welker geltend macht, so auch in der Rotverschiebung bei den Aromaten und der damit Hand in

Hand gehenden erhöhten Reaktionsfähigkeit, hervorgerufen durch Kompression bei der Substitution und Annellierung [1b]. Sehr wahrscheinlich ist auch die enorm große Vermehrung der Reaktionsgeschwindigkeit und die starke Rotverschiebung, die bei der Adsorption von Alloxazin an Eiweiß hervorgerufen wird, wie ähnliche Erscheinungen bei der Adsorption, auf Kompression der B-Elektronen zurückzuführen. Warburg [61] hat diese Wirkung des Eiweißes als das Problem der Fermentchemie bezeichnet.

Zum Schluß sei noch eine kurze Bemerkung zur Nomenklatur mit Rücksicht auf die Wechselwirkung gestattet. Bekanntlich kann man in jedem Quantenzustand des Atoms angeben, in welchem Zustand jedes einzelne Elektron sich befindet, wenn man die Wechselwirkung der Elektronen vernachlässigt [62]. Da aber diese bei unseren ungesättigten organischen Verbindungen, wie wir gesehen haben, eine wesentliche Rolle spielt, ist es zweckmäßig, Bezeichnungen von Atomzuständen wie $2s$, $2p$ oder an sie erinnernde wie σ, π für diese Moleküle zu vermeiden und neutrale Bezeichnungen zu wählen, wie sie der Verfasser in Weiterführung der Hückelschen Bezeichnungen mit A- und B-Elektronen vorgeschlagen hat.

Literaturverzeichnis

1) O. Schmidt, a) Mitt. I: Physik. Zeitschr. **42**, 36, 1941; b) Mitt. II: Physik. Zeitschr. **42**, 307, 1941.
2) O. Schmidt, Zeitschr. f. physik. Chem. (A) **159**, 337, 1932.
3) O. Schmidt, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 705, 1935.
4) O. Schmidt, Zeitschr. f. Elektrochem. **43**, 856, 1937.
5) H. Lettré, Zeitschr. f. angew. Chem. **48**, 152, 1935; Lieb. Ann. d. Chem. **511**, 280, 1935.
6) O. Schmidt, a) Tumori XXVII **475** (1941); b) Zeitschrift f. physik. Chem. (B) **44**, 194, 1939; Naturwiss. **29**, 146, 1941.
7) Vgl. z. B. Tabellen in H. Sponer, Molekülspektren, Bd. I, 1935.
8) N. F. Mott und H. Jones, Theory of properties of metals and alloys 1936, S. 134ff.
9) E. Hückel, Zeitschr. f. Phys. **70**, 215, 217, 222, 1931.
10) O. Schmidt, a) Chem. Rev. **17**, 137, 1935; b) Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 60, 1935; c) Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 1871, 1934.
11) O. Schmidt, Zeitschr. f. Elektrochem. **39**, 976, 1933.
12) W. Kossel, Leipziger Vorträge 1928, S. 27.
13) G. Calingaert, Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 134, 1923; vgl. auch Ch. D. Hurd, Pyrolysis of carbon compounds, 1929.
14) F. Haber, Ber. dtsch. chem. Ges. **29**, 2694, 1896; Journ. f. Gasbel. **68**, 367, 458, 501, 1896.
15) F. A. Paneth und W. Lautsch, Journ. chem. Soc. London, S. 380, 1935.
16) Ch. D. Hurd und H. T. Bollmann, Journ. Amer. Chem. Soc. **5** 1011, 1933.
17) E. D. Farley und C. S. Marvel, Journ. Amer. Chem. Soc. **58**, 29, 1936.
18) J. Hamonet, Compt. rend. Acad. Sciences **132**, 789, 1934.
19) R. Criegee, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 665, 1935.
20) J. von Braun, Lieb. Ann. d. Chem. **436**, 299, 1924.
21) R. N. Pease und E. S. Durgan, Journ. Amer. Chem. Soc. **52**, 1264, 1930.
22) C. Neuberg und F. F. Nord, Biochem. Zeitschrift **62**, 485, 1914.
23) E. Weinland, Zeitschr. f. Biol. **43**, 86, 1902.
24) E. Hückel, a) Zeitschr. f. Phys. **60**, 423, 1930; b) Zeitschr. f. Phys. **70**, 204, 1931.
25) J. E. Lennard-Jones, Trans. Farad. Soc. **25**, 668, 1929.
26) A. L. Sklar, Journ. Chem. Phys. **5**, 671, 1937.
27) F. Ebel, in: K. Freudenberg, Stereochemie, S. 653, 1933.
28) O. Schmidt, Zeitschr. f. physik. Chem. (B) **42**, 89, 1939.
29) W. G. Penney, Proc. Roy. Soc. London (A) **144**, 166, 1934.
30) L. Brillouin, L'Atome de Thomas-Fermi (Actualités scientif. et industrielles **160**), Hermann & Co., Paris 1934, S. 30.
31) H. Jensen, Zeitschr. f. Phys. **89**, 713, 1934; **93**, 232, 1935; **101**, 141, 1936.
32) O. Schmidt, Zeitschr. f. Elektrochem. **42**, 8, 1936.
33) O. Schmidt, Ann. d. Phys. (5) **21**, 241, 268, 1934; **25**, 92, 1936.
34) H. Hellmann, Einführung in die Quantenchemie, S. 9ff., 1937.
35) P. P. Ewald und H. Hönl, Ann. d. Phys. (5) **26**, 673, 1936.
36) E. Wigner und F. Seitz, a) Phys. Rev. **43**, 804, 1933; b) Phys. Rev. **46**, 509, 1934 (*Na*); c) F. Seitz, Phys. Rev. **47**, 400, 1935 (*Li*); d) K. Fuchs, Proc. Roy. Soc. (A) **151**, 585, 1935 (*Cu*); e) E. Wigner, Phys. Rev. **46**, 1002, 1934; f) G. E. Kimball, Journ. Chem. Phys. **3**, 560, 1935 (Diamant); g) J. C. Slater, Phys. Rev. **45**, 794, 1934; Rev. mod. Phys. **6**, 210, 1934.
37) M. Delbrück, Proc. Roy. Soc., London, A **129**, 686 (1930).
38) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. (4) **79**, 361, 1926.
39) H. Hellmann, Zeitschr. f. Phys. **85**, 180, 1933.
40) H. Hellmann, Quantenchemie, S. 52, 1937.
41) A. Ziegler, Lieb. Ann. d. Chem. **504**, 93, 1933; Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 139, 1934.
42) E. Hückel, Zeitschr. f. Elektrochem. **43**, 834, 1937.
43) W. C. Pierce, Journ. Chem. Phys. **5**, 117, 1937.
44) E. Hückel, Zeitschr. f. Phys. **83**, 632, 1933.
45) E. Müller, Neuere Anschauungen der organischen Chemie, S. 301, 1940.
46) E. Müller, Naturwiss. **25**, 554, 1937; E. Müller und Neuhoff, Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 2063, 1939.
47) R. Oda und S. Nomamoto, Journ. Soc. Chem. Ind. Japan (Suppl.) **35**, 543 B bis 546 B, 1932.
48) H. Staudinger, DRP. 257640.
49) K. H. Haußer, R. Kuhn, A. Smakula und K. H. Kreuchen, Zeitschr. f. physik. Chem. (B) **29**, 365, 1935.
50) O. Schmidt, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 795, 1935.

51) O. Schmidt und H. Schmidt, Zeitschr. f. physik. Chem. (B) **44**, 185, 1939.
52) H. A. Stuart, Molekülstruktur, S. 79, 1934.
53) J. Thiele, Lieb. Ann. d. Chem. **306**, 87, 1899.
54) H. Eyring, A. Sherman und G. E. Kimball, Journ. Chem. Phys. **1**, 586, 1933.
55) H. Fröhlich, Elektronentheorie der Metalle, S. 257, 1936.
56) Fußnote 8, S. 133.
57) E. Wigner und H. B. Huntington, Journ. Chem. Phys. **3**, 764, 1935.
58) A. Sommerfeld und H. Welker, Ann. d. Phys. (5) **32**, 56, 1938.
59) H. Bethe, in: Handbuch der Physik, XXIV/2, S. 420, 1933.
60) W. Biltz, Naturwiss. **26**, 739, 1938.
61) O. Warburg, Ergebn. d. Enzymforschung **7**, 224, 1938.
62) W. Heitler, Handbuch der Radiologie, VI/2, 2. Aufl., S. 500.

Ziegelhausen bei Heidelberg, im Januar 1942.

(Eingegangen 15. Januar 1942)

Über ein Ionenquellensystem mit Massenmonochromator für Neutronengeneratoren

Von Manfred von Ardenne

Mit Tafel XIV

Inhalt

Die Aufgabe. Die Magnetfeldionenquelle, Prinzip, Ausführung, Messungen. Die Vakuumschleuse. Der Massenmonochromator.

Im Laboratorium des Verfassers wurde 1940/41 ein van de Graaff-Neutronengenerator der Spannung 1 Million Volt errichtet, um (in Ergänzung der übermikroskopischen Arbeiten) Untersuchungen nach der Methode der radioaktiven Indikatoren aufnehmen zu können. Für diese Anlage ist ein Ionenquellensystem entwickelt worden, dessen Bauweise und Eigenschaften von allgemeinerem Interesse sein dürften.

Die Aufgabe

Bei Auswahl und Gestaltung der Ionenquelle waren die folgenden Wünsche maßgebend:

Die Ionenquelle sollte einen möglichst kleinen Leistungsaufwand erfordern. Erwünscht war weiter ein möglichst niedriger Verbrauch an schwerem Wasserstoff für die Herstellung des benötigten Deuteronenstrahles von etwa 100 Mikroampere Stärke. Die vorstehende Forderung ist gleichbedeutend mit dem Verlangen, die Gasabgabe der Ionenquelle an den Hauptvakuumraum des Entladungsrohres klein zu halten, um in diesem ein möglichst gutes Vakuum mit einer einfachen Pumpanlage zu erreichen. Zur Verkürzung der Pumpzeiten sollte eine Vakuumschleuse für die Auswechselung des Strahlerzeugungssystemes bei Kathodenschäden vorgesehen sein. Die gleiche Ionenquelle sollte nach evtl. geringen Umbauten bei Impulsbetrieb in der Lage sein, kurzzeitig Deuteronenströme von einigen Milliampere zu liefern, um die Herstellung von Neutronenimpulsen zu ermöglichen. Diese Forderung zwingt dazu, den Deuteronenstrahl von einer relativ großen Fläche (0,3–1,0 cm²) ausgehen zu lassen, weil sonst bei den vorhandenen Möglichkeiten zur Bemessung der Beschleunigungsspannungen und Beschleunigungsstufen die starke Ionenraumladung zu große Strahldivergenzen ergeben würde. Auf die Betriebsweise mit periodischen Impulsen, für die der van de Graaff-Generator nächst dem Stoßgenerator besonders geeignet ist, wurde bei der Projektierung deswegen Wert gelegt, weil sie im Rahmen allgemeinerer Forschungen z. B. gute Dienste leisten kann für die Geschwindigkeitsanalyse von Neutronen mit thermischen und nahezu thermischen Geschwindigkeiten sowie für die Untersuchung kurzlebiger künstlich radioaktiver Substanzen und für Untersuchungen mit der Wilsonkammer. Um den van de Graaff-Generator und den Auffänger möglichst nur mit dem nutzbaren Deuteronenstrom zu belasten, sollte bereits im Ionenquellensystem eine massenspektrographische Abtrennung der Deuteronen aus dem Gemisch mit Molekülionen und Fremdgasionen erfolgen. Der Wunsch nach Vorschaltung eines Massenmonochromators vor das Hauptbeschleunigungsrohr beschränkte die Auswahl auf solche Ionenquellen, die eine besonders niedrige Geschwindigkeitsstreuung der Teilchen aufweisen.

Unter den zahlreichen bekannt gewordenen Ionenquellen[1]) kommen nur wenige Prinzipien in Frage, deren gemeinsames Kennzeichen darin besteht, daß ein Gasstrahl mit einer ionisierenden Elektronenströmung sehr hoher Stromdichte zusammentrifft. Die erforderliche hohe Stromdichte kann entweder durch Steigerung des Elektronenstromes erzwungen oder durch Herbeiführung möglichst zahlreicher Elektronenpendelungen im Ionisierungsraum erzeugt werden. Der zweitgenannte Weg hat den Vorteil, daß der Energieaufwand für die Speisung der Ionenquelle wesentlich kleiner ist.

Eine leistungsfähige Ionenquelle, die den meisten der oben genannten Forderungen entspricht, wurde vor einiger Zeit in einer amerika-

1) Vgl. z. B. die Zusammenstellungen bei H. Bomke, Erzeugung von Atom- und Ionenstrahlen, Verlag Friedrich Vieweg & Sohn, Braunschweig 1939, und H. Korsching, Neuere Ionenquellen, Physik. Zeitschr. **42** (H. 4/5), 74, 1941.

nischen Zeitschrift veröffentlicht[2]). Bei dieser Konstruktion wird ein magnetisches Hilfsfeld verwendet, dessen Kraftlinien in Richtung des entstehenden Ionenstrahles verlaufen. Bei einem anderen dem Verfasser bekannt gewordenen System[3]) ist das Magnetfeld und die Pendelbewegung der Elektronen senkrecht zur Absaugvorrichtung der Ionen orientiert. Neben diesen beiden Systemarten lassen sich aus der hochentwickelten Dezimeterwellen-Röhrentechnik noch einige weitere Elektrodenanordnungen herleiten, bei denen die Bahnlänge des Elektrons im Ionisierungsraum (durch Rollkreisbewegung und Pendelbewegung) bei Elektrodenabmessungen von wenigen Zentimetern Strecken bis zu 10 m und darüber erreicht. In dieser Richtung neuerdings unternommene Versuche des Verfassers ließen jedoch erkennen, daß nicht alle in bezug auf die resultierende Elektronenstromdichte günstigen Elektrodenanordnungen für die Ionenerzeugung vorteilhaft sind. Vielmehr sind bei der Auswahl diejenigen Anordnungen auszuscheiden, wo merkliche Ionenanteile auf der Kathode fokussiert werden und dort eine kritische Lebensdauerverkürzung bewirken.

Die Magnetfeldionenquelle

Die Versuche mit verschiedenen Pendelprinzipien und Elektrodenabmessungen führten zu einer Ionenquelle nach der von H. Heil vorgeschlagenen Bauart. Hinzugekommen ist gegenüber der Heilschen Anordnung eine elektrostatische Fokussierung der Elektronen im Beschleunigungsraum und eine Hilfselektrode zur Regelung der Strahldivergenz bei Betrieb mit dem Massenmonochromator.

a) Prinzip

Das Arbeits- und Schaltungsschema der Magnetfeldionenquelle, die in Verbindung mit der weiter unten besprochenen Vakuumschleuse und dem ebenfalls ausführlich beschriebenen Massenmonochromator die oben gestellten Forderungen gut erfüllt, ist in Fig. 1 wiedergegeben. Die Anode besteht aus einem flachen Kasten, bei dem zwei gegenüberliegende Seitenwände offen geblieben sind. Vor den beiden Öffnungen liegt je eine Drahtkathode, hinter der je ein zylindrisch gebogenes und gegenüber der Kathode negativ vorgespanntes Blech sich befindet. Durch die Formgebung dieser seitlichen, wie ein Wehneltzylinder wirkenden Elektroden werden die Fokussierungsbedingungen des von der Kathode in den Anodenkasten emittierten Elektronenbandes so verbessert, so daß schon ein Magnetfeld von 500 Gauß genügt, um einen für die meisten Zwecke ausreichend großen Pendelfaktor entstehen zu lassen. Die gleichzeitig vorgenommene Herabsetzung der Systemlänge erlaubt die Benutzung eines Luftspaltes von nur 30 mm. Der genannte Feldstärkenwert und die angegebene Luftspaltgröße haben die Anwendung eines Permanent-

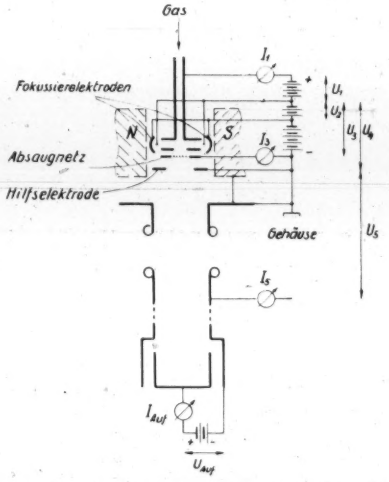


Fig. 1. Schaltschema der Magnetfeldionenquelle.

magneten zur Elektronenfokussierung ermöglicht. Die von der Kathode ausgehenden Elektronen erreichen bei den gewählten Durchgriffsverhältnissen schon bald nach Eintritt in den Anodenkasten ihre volle der Anodenspannung zugeordnete Geschwindigkeit. Erst kurz vor der gegenüberliegenden Kastenöffnung beginnt die Abbremsung, die vor der Raumladung der zweiten Kathode (falls diese geheizt wird) oder vor der zylindrischen Elektrode so stark wird, daß die Elektronen in den Kasten zurücklaufen. Magnetische und elektrostatische Fokussierung bewirken, daß die Elektronen erst nach einer großen Zahl von Pendelungen zur Anode gelangen. Zur Nachlieferung des schließlich auf die Anode fließenden Stromanteiles genügt die Ergiebigkeit einer einfachen Wolframdrahtkathode, die gegenüber Oxydkathoden den Vorzug sehr

2) A. T. Finkelstein, A high efficiency Jon Source. Phys. Rev. **11** (H. 5/6), 94, 1940.

3) H. Heil, Über eine neue Ionenquelle. Vortrag Phys. Ges. 22. 2. 42. Hamburg. Im Druck. — Der Verfasser dankt Herrn H. Heil für die liebenswürdige Überlassung des noch unveröffentlichten Manuskriptes, dessen Drucklegung dadurch verzögert wurde, daß H. Heil seit einem Jahre im Heeresdienst steht.

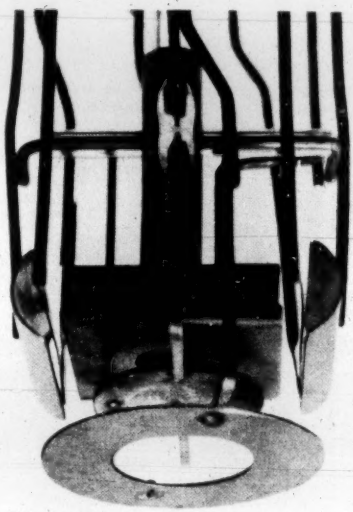


Fig. 3. Der Elektrodenaufbau der Ionenquelle mit kombinierter magnetischer und elektrostatischer Elektronenfokussierung.

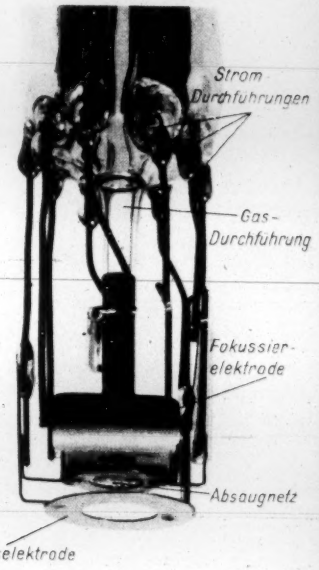


Fig. 4. Weitere Ansicht der Elektrodenanordnung.

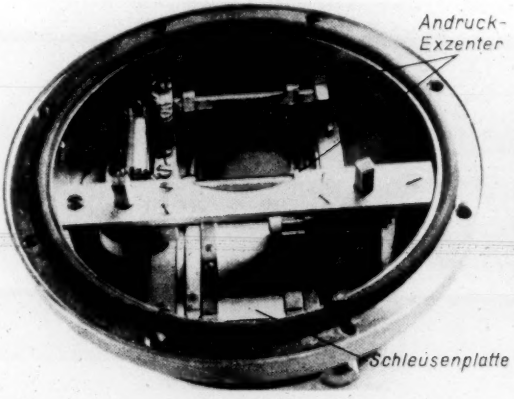


Fig. 8. Der innere Mechanismus der Schleuse.

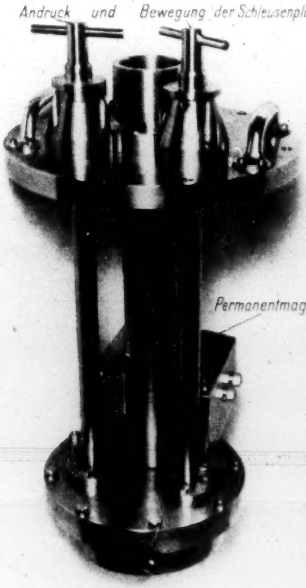


Fig. 9. Die äußere Mechanik der Magnetfeld-ionenquelle mit Vakuumschleuse.

bequemer Auswechselbarkeit hat. Für den normalen Betrieb reicht die von einer Kathode erzeugte Elektronendichte aus, so daß der zweite Faden als Reservekathode dienen kann. In der oberen Seite des Anodenkastens befindet sich ein Loch, über welches das zu ionisierende Gas eingeführt wird. Auch in der unteren Bodenfläche des Anodenkastens ist ein Loch vorgesehen, durch das die im Treffraum von Gasstrahl und Elektronenströmung gebildeten Ionen abgesaugt werden. Da die Ionen durch Elektronenstoß und in einem feldfreien Raum entstehen, besitzen sie eine außerordentlich geringe Eigengeschwindigkeit und Geschwindigkeitsstreuung (Größenordnung 0,1 Volt). Zur Absaugung dient, wie bei H. Heil (l. c.) beschrieben, ein wenige Millimeter unterhalb der Kastenöffnung angeordnetes dünndrähtiges Netz, das einige 100 Volt negativ gegenüber dem Anodenkasten vorgespannt ist. Solange die Ionenraumladung noch nicht stört, ist der Aperturwinkel α des Ionenstrahles bekanntlich gegeben durch die Wurzel aus dem Verhältnis zwischen Streuung der Anfangsgeschwindigkeiten in Volt und der Beschleunigungsspannung. Bei der erwähnten geringen Streuung der Anfangsgeschwindigkeiten genügen schon Spannungen von wenigen 100 Volt an der (feinmaschigen) Netzelektrode, um einen praktisch parallelen Ionenstrahl herauszuziehen. Da der unten beschriebene Massenmonochromator eine bestimmte Strahldivergenz verlangt, ist bei dem System der Ionenquelle noch eine weitere Hilfselektrode vorgesehen, die bei Anlegung einer variablen Spannung als Zerstreuungslinse regelbarer Brechkraft wirkt und die Strahldivergenz in weitesten Grenzen zu verändern gestattet.

b) Ausführung

Mit Rücksicht auf die Ionenoptik des Massenmonochromators und auf die Raumladungsverhältnisse bei Impulsbetrieb ist die Ionenaustrittsöffnung im Anodenkasten als rundes Loch von relativ großem Durchmesser ausgeführt. Die genauen Elektrodenabmessungen der vom Verfasser benutzten Ionenquelle sind in Fig. 2 angegeben. Bei der Bemessung des Anodenkastens wurde die Kastenhöhe mit 5 mm ausreichend groß gegenüber dem Rollkreisdurchmesser der Elektronenbahn von 1,4 mm für Elektronengeschwindigkeiten von 100 Volt und Magnetfelder von 500 Gauß gewählt. Eine größere Kastenhöhe, die den Pendelfaktor noch verbessert hätte, wurde nicht gewählt, weil bei dieser der Durchgriff der Kathodensysteme in den Ionisierungsraum kritisch anwachsen würde. Abgesehen von dem Anwachsen der Ionengeschwindigkeitsstreuung würde ein stärkerer Durchgriff der Kathodensysteme einen Teil der entstehenden Ionen dem Strahl entziehen und in Kathodennähe führen (Lebensdauerverkürzung). Die Wahl einer geringeren Kastenhöhe hat den weiteren Vorteil, daß der ganze Elektronenstrom unmittelbar vor der Austrittsöffnung des Molekularstrahles, d. h. dort wo er am dichtesten ist, vorbeifliegt.

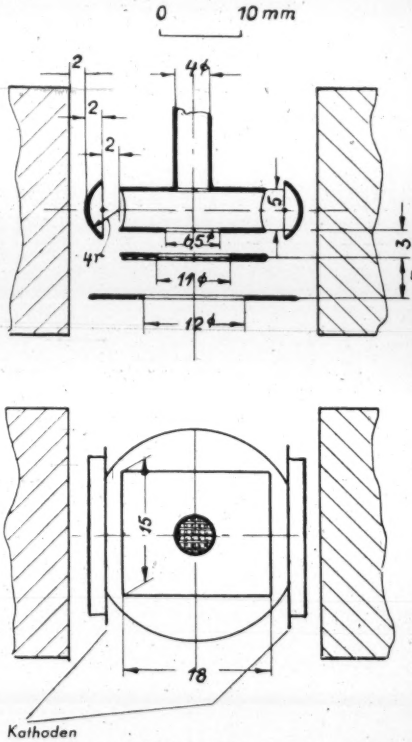


Fig. 2. Die Abmessungen der Elektrodenanordnung.

Die praktische Ausführung des gezeichneten Elektrodensystemes geht aus der Photographie Fig. 3 hervor. Weitere Einzelheiten der gleichen Elektrodenanordnung bringt die Photographie Fig. 4, die zugleich die Gasdurchführung erkennen läßt.

Den Einbau der beschriebenen Elektrodenanordnung in das Ionenquellsystem veranschaulicht die Bauzeichnung Fig. 5. Bei ihr ist der Massenmonochromator nicht mit dargestellt. Als Permanentmagnet dient ein Würfel mit

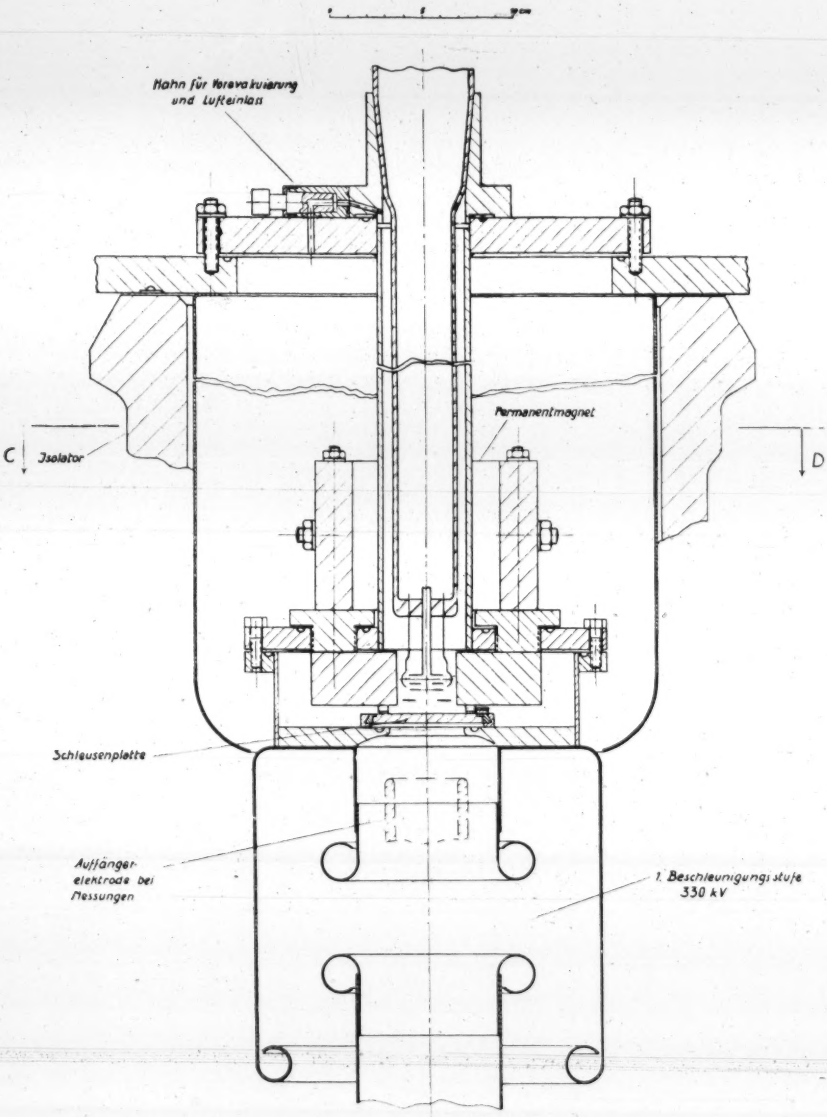


Fig. 5. Aufbau der Magnetfeldionenquelle des van de Graaff-Generators (Schnitt A/B).

8 cm Kantenlänge aus Oerstit (Deutsche Edelstahlwerke D 678/2).

Die Regelung des Druckes, unter dem das Gas in den Ionisationsraum strömt, erfolgt durch Heizstromeinstellung eines elektrisch geheizten Palladiumrohres. Die im folgenden Abschnitt mitgeteilten Messungen von Ionenströmen erfolgten mit Wasserstoffgas.

c) Messungen

Die Elektronenstromkennlinien des angegebenen Systemes zeigt Fig. 6. Bei diesen Messungen war nur eine der beiden Kathoden geheizt. Die Messungen über die Ionenstromausbeuten sind in Fig. 7 zusammengestellt. Sie ergeben, daß trotz des verhältnismäßig schwachen Magnetfeldes, trotz der Verwendung nur eines Kathodenfadens und trotz Anwendung von Beschleunigungs- und Absaugspannungen von nur wenigen 100 Volt ein Ionenstrom von 0,5 mA erreicht wird. Die Ausnutzung des Gasstrahles ist infolge des Pendelprinzips so gut, daß der Wasserstoffverbrauch zur Herstellung eines Wasserstoffionenstrahles von beispielsweise 100 Mikroampere in der Größenordnung von 2 mg pro Stunde liegt. Der Verbrauch an schwerem Waserstoff ist infolge der mit der Massenzahl eintretenden Verbesserung der Ionen-

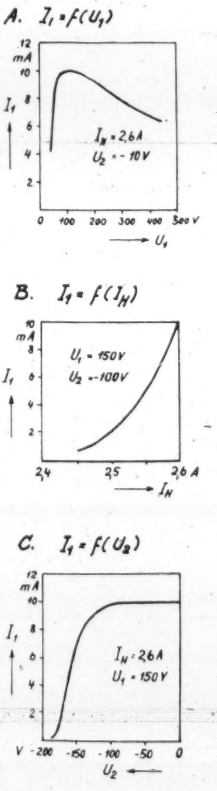


Fig. 6. Die Elektronenstromkennlinien der Magnetfeldionenquelle. $P < 10^{-4}$ Tor; $H = 500$ Gauß Wolfram-Einkristallkathode 0,15 mm ⌀.

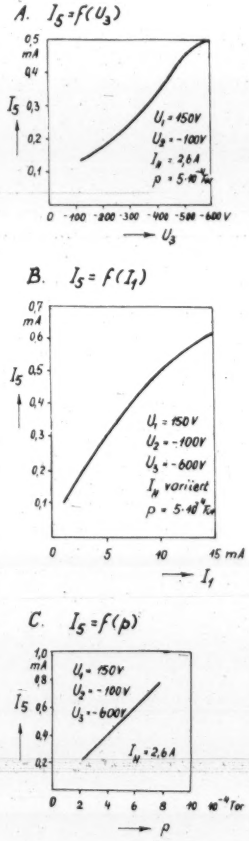


Fig. 7. Ionenstromausbeuten bei Betrieb mit Dauermagnet ($H = 500$ Gauß).

ausbeute sogar noch geringer[4]). Die zugeführten Gasströme sind so klein, daß schon Diffusionspumpen normaler Größe (z. B. Leybold Mod. E) genügen, um im Hauptvakuumraum des Entladungsrohres eine gute Evakuierung zu bewirken.

Aus den Strom- und Spannungswerten in Fig. 6 und 7 geht hervor, daß wenige kleine Trockenbatterien für die Speisung der Beschleunigungsstufen der Ionenquelle ausreichen. Der Gesamtleistungsverbrauch liegt hier in der Größenordnung von 1 Watt. Auch der Heizstromverbrauch beträgt nur wenige Watt, so daß eine kleine Akkumulatorenbatterie zur Speisung genügt. Die seitliche Ablenkung des Ionenstrahles durch das Magnetfeld von 500 Gauß liegt unter 1° und kann daher vernachlässigt werden. Für Betrieb mit stärkeren Magnetfeldern ist eine Verkantung und Parallelverschiebung der Ionenquelle möglich, um die auch dann nur geringe Vorablenkung auszugleichen.

Aus Untersuchungen an Dezimeterwellenröhren mit Elektronenpendelung läßt sich abschätzen, daß die durch die Pendelelektronen bedingte Stromdichte im Kasteninnern z. B. durch Steigerung des Magnetfeldes von 500 auf 5000 Gauß unter den hier benutzten Verhältnissen noch etwa vervierfacht werden kann. Messungen von H. Heil (l. c.) an seinem Elektrodensystem zeigen auch praktisch diese Zunahme der Ausbeute mit der Magnetfeldstärke. Durch Übergang vom Dauermagnet zum Elektromagnet läßt sich daher die Ionenstromausbeute der beschriebenen Ionenquelle leicht noch auf 2 mA steigern. Eine weitere Zunahme ist durch Heizung beider Kathoden und Verwendung mehrerer paralleler Kathodendrähte möglich. Wir sehen, daß die Ionenquelle dann etwa 2 Größenordnungen höhere Ströme liefert als einem normalen van de Graaff-Generator ohne Anwendung von Hochdruck und mehrerer Bänder entnommen werden können. Es liegt daher nahe, durch Einführung eines Betriebes mit periodischen Impulsen die Ionenquelle voll auszunutzen, ohne dabei die zeitliche Durchschnittsleistung des van de Graaff-Generators herabzusetzen. Bei dieser Betriebsweise ist die Frage der günstigsten Dauer der einzelnen Impulse zu prüfen.

Die untere Grenze der Zeitdauer eines Ionenimpulses ist durch die Ionenlaufzeit innerhalb des Systems der Ionenquelle gegeben. Diese ist bei den verwendeten Dimensionen und Absaugspannungen etwa von der Größenordnung einiger 10^{-5} sec. Für Arbeiten mit thermischen Neutronen hat es aber auch keinen Sinn, die Impulsdauer der Quelle kürzer zu wählen, da die Streuung der individuellen Verlangsamungsvorgänge für verschiedene Neutronen in Paraffin naturgemäß von der Größenordnung der Lebensdauer des thermischen Neutrons selbst wird. Der Verlangsamungsprozeß und die Neutronenlaufzeit ziehen nämlich selbst bei unendlich kurzer Dauer des Ionenimpulses den Neutronenimpuls auf eine Zeit der Größenordnung 10^{-4} sec auseinander. Es ist daher rationell, die Dauer des Impulses von dieser Größenordnung zu wählen. Der zweckmäßigste Zeitabstand zwischen den einzelnen periodisch wiederholten Impulsen richtet sich weitgehend nach der vorliegenden Forschungsaufgabe. Angaben über die Steuerung von Impulsdauer und Impulsabstand erübrigen sich, da diese unmittelbar aus der Technik der Kippschwingungsgeräte von Elektronenoszillographen im Zusammenhang mit den Kennlinien der Fig. 6 folgen.

Die Lebensdauer der Kathode hängt von der Evakuierung (Fremdgase!) und von der entnommenen Ionenstromstärke ab. Bei einem Gesamtstrom von 200 Mikroampere kann mit einer Betriebszeit von 50—100 Stunden gerechnet werden. Um nicht bei jedem Kathodenwechsel das ganze Entladungsrohr mit seiner großen Oberfläche unter Luft setzen zu müssen, ist die Ionenquelle mit einer Vakuumschleuse kombiniert.

Die Vakuumschleuse

Schon in der Zeichnung Fig. 5 ist die Schleusenplatte zur Abtrennung der Ionenquelle zum Hauptvakuumraum mitgezeichnet. Den inneren Mechanismus zur Bewegung und zum Ausdruck der Schleusenplatte zeigt die Photographie Fig. 8. Die beiden Antriebe werden von außen durch die in Fig. 9 sichtbaren Hähne gesteuert. Weitere Einzelheiten über die Konstruktion des Schleusenantriebes vermittelt die Zeichnung Fig. 10. Fig. 11 bringt ein weiteres Schema zum besseren Verständnis der Schleuse. Durch einen nicht in allen Zeichnungen enthaltenen Hahn kann der Vakuumraum der Ionenquelle zum Zwecke der Vorevakuierung mit dem Hauptvakuumraum verbunden werden. Der gleiche Hahn dient auch zum Lufteinlaß beim Kathodenwechsel. Durch die Vakuumschleuse wird bei jedem Kathodenwechsel eine Pumpzeit von einigen Stunden gespart, die notwendig ist, um eine ausreichende Entgasung des Hauptvakuumraumes zu bewirken.

4) Gegenüber Kanalstrahlionenquellen beträgt der Deuteriumverbrauch nur etwa 1 Proz. Vgl. z. B. die Angaben bei H. Reddemann, Untersuchungen mit schnellen Neutronen. Zeitschr. f. Phys. **110** (H. 5/6), 373, 1938.

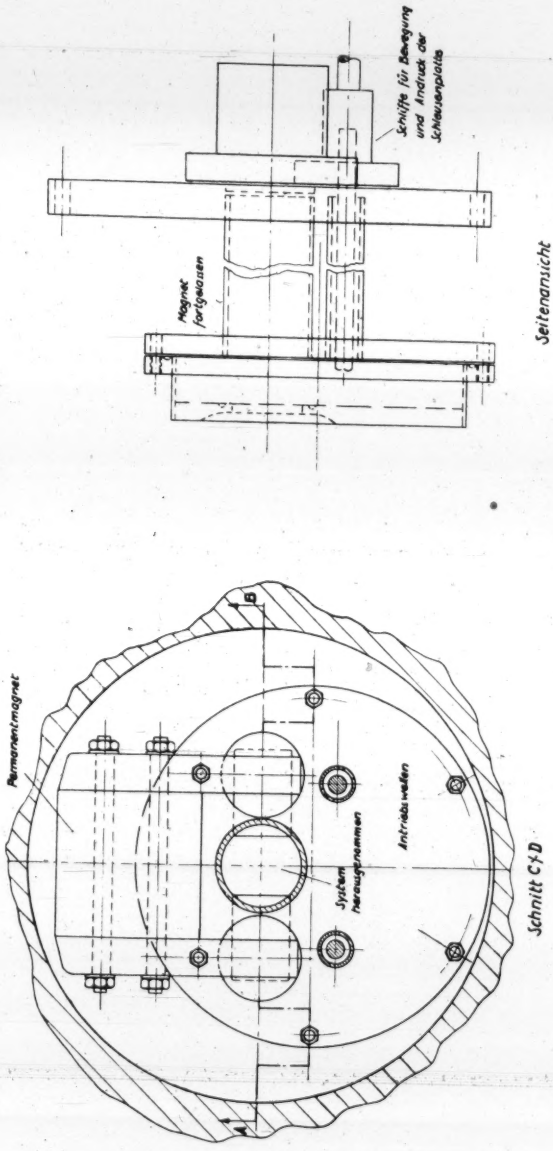


Fig. 10. Konstruktion des Schleusenantriebes.

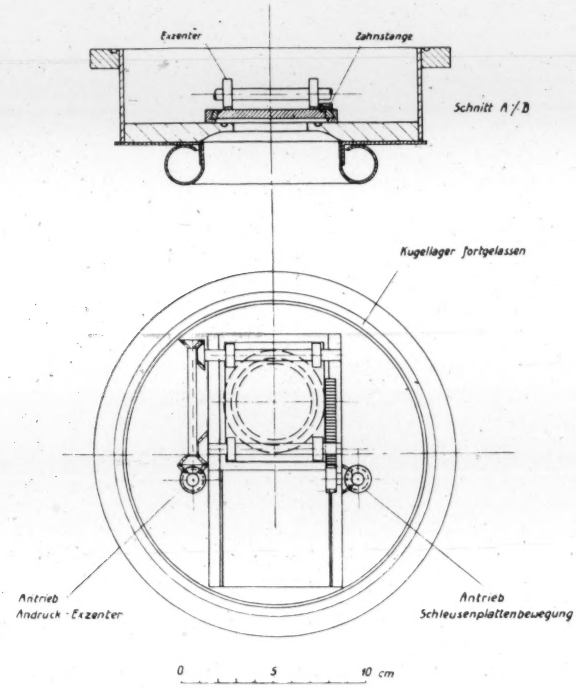


Fig. 11. Konstruktionsschema der Schleuse.

Der Massenmonochromator

Bei der benutzten Ionenerzeugungsart ist damit zu rechnen, daß nur etwa 50 Proz. des Ionenstromes aus Deuteronen besteht. Der Rest wird durch Molekülionen und durch Fremdgasionen gebildet. Damit würde stets die Hälfte der an sich bekanntlich geringen von einer van de Graaff-Anlage zur Verfügung gestellten Strommenge verloren gehen. Dieser Nachteil läßt sich vermeiden, wenn bereits vor Eintritt der Ionen in die von der van de Graaff-Anlage gespeisten Beschleunigungsstufen die unerwünschten schwereren Ionen ausgeschaltet werden. Für diese Abtrennung ist schon Anfang 1940 bei der Projektierung der Anlage innerhalb der Hochspannungselektrode mit einem kleinsten Durchmesser von 1,6 m ein ausreichender Raum vorgesehen worden. Zur Abtrennung des Deuteronenanteiles eignen sich bekanntlich vereinfachte massenspektrometrische Anordnungen, z. B. mit Knickung des Strahlenganges durch ein Magnetfeld[5]. Für die Anlage des Verfassers wurde die in Fig. 12 gezeichnete Gradsichtanordnung, die in ionenoptischer Hinsicht infolge ihrer Rotationssymmetrie große Vorteile besitzt, ausgewählt. Der dargestellte Massenmonochromator beruht darauf, daß die Ionenquelle mit Hilfe einer magnetischen Linse großer Öffnung über der Bohrung einer Zwischenblende abgebildet wird. Die Brechkraft der magnetischen Linse ist so eingestellt, daß für die benutzte Ionengeschwindigkeit (< 1000 Volt) für den Deuteronenanteil eine Abbildung im Maßstabe 1 : 1 erfolgt. Dann liegt die Bildweite für die Deuteronenmolekülionen gerade im Unendlichen. Die eintretende Anreicherung ergibt sich bei gleichmäßiger Beaufschlagung der Blenden einfach aus dem Flächenverhältnis der Zwischenbildblende zur Magnetlinsenblende. Der Deuteronenanteil

5) Vgl. N. Holl, J. Holtsmark und R. Tangen, Die γ-Strahlung der leichten Elemente bei Protonenbestrahlung. Zeitschr. f. Phys. **118**, (H. 1/2), 48, 1941.

von 50 Proz. steigt beispielsweise auf 90 Proz. des Gesamtstrahles an, wenn der Durchmesser der Zwischenbildblende (und des Anfangsquerschnittes der Ionenquelle) 6,5 mm und der Durchmesser der Magnetlinsenblende 20 mm gewählt wird. Damit der Öffnungsfehler der Magnetlinse ausreichend klein bleibt, muß der innere freie Durchmesser (Di in Fig. 12) etwa doppelt so groß wie der Durchmesser der Linsenblende (D1) gewählt werden. Für Deuteronen mit Geschwindigkeiten nicht über 1000 Volt gelingt es bei diesen Linsenabmessungen Brennweiten der erforderlichen Größe von etwa 10 cm mit Amperewindungszahlen von weniger als 5000 zu erreichen. Der hierfür bei mäßigem Wickelraum erforderliche Spulenstrom kann einer Autoakkumulatorenbatterie entnommen werden.

Der Gradsichtmonochromator nach Fig. 12 arbeitet dann am günstigsten, wenn der von der Ionenquelle ausgehende Ionenstrahl gerade so divergiert, daß er durch die Magnetlinsenblende begrenzt wird. Zur Regelung des Divergenzwinkels dient die schon oben erwähnte Hilfselektrode. Fig. 13 bringt eine Messung über die Abhängigkeit des Divergenzwinkels von der Hilfselektrodenspannung.

Ein Konstruktionsschema des Gradsichtmassenmonochromators ist in Fig. 14 wiedergegeben. Der Monochromator besteht aus einem Zwischenteil, das einfach auf den oberen Flansch in Fig. 5 aufgesetzt werden kann. Die genaue Zentrierung des Monochromators erfolgt durch die oben in Fig. 14 dargestellten Verstellungen zur Parallelverschiebung und Verkantung der Ionenquelle. Der bei Betrieb des Monochromators bestehende Divergenzwinkel bzw. Konvergenzwinkel des Ionenstrahles beträgt etwa 6°. Die erste Hauptbeschleunigungsstufe (mit einem Potentialanstieg von ungefähr 300 kV) befindet sich nur wenige Zentimeter unterhalb des Monochromators, d. h. an einer Stelle in dem Strahlengang, wo noch keine wesentliche Zunahme des Strahlquerschnittes gegenüber dem Querschnitt der Zwischenblendenöffnung eingetreten ist. Die Rotationssymmetrie des Massenmonochromators, die in ihm durch verschiedene Blenden erzeugte scharfe Begrenzung der

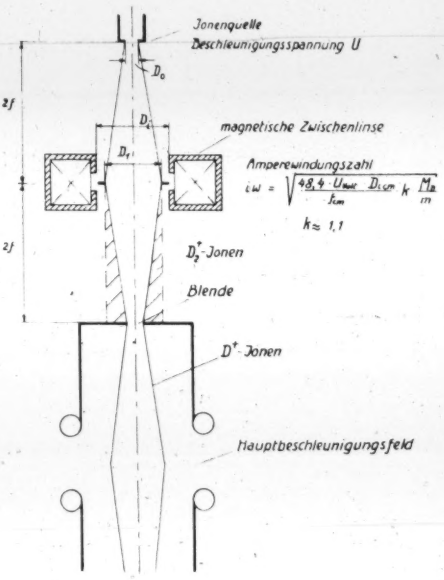


Fig. 12. Abtrennung eines Deuteronenstrahles aus einem Atom- und Molekülionenstrahl vor der Hauptbeschleunigung.

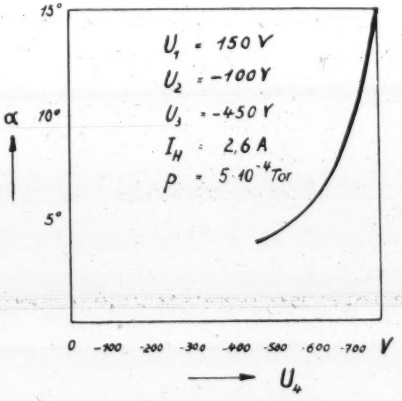


Fig. 13. Divergenzwinkel der Ionenstrahlung und Hilfselektrodenspannung.

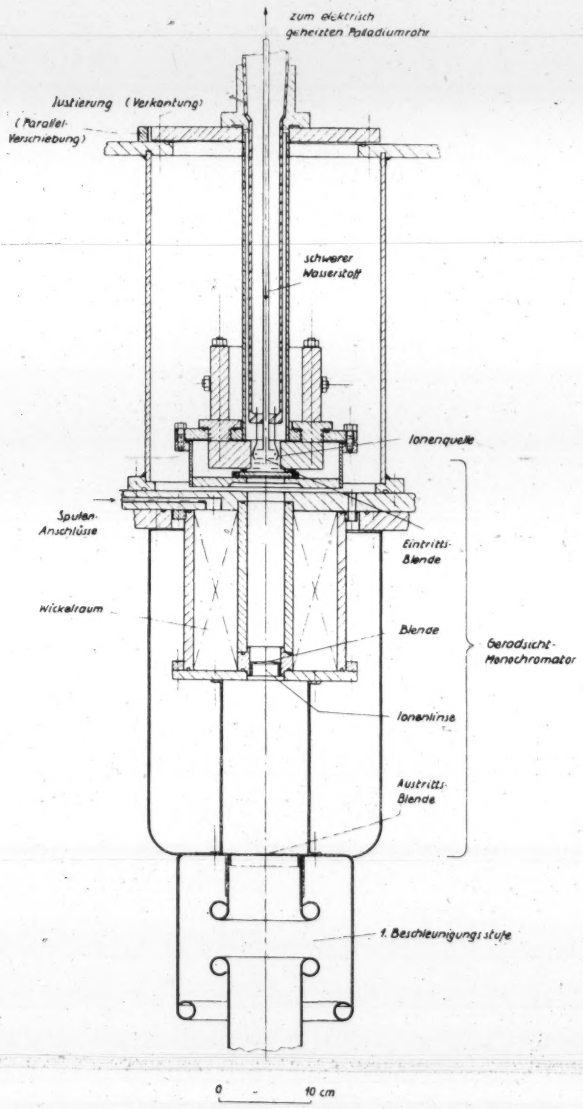


Fig. 14. Magnetfeldionenquelle mit Massenmonochromator.

Ionenstrahlung, sowie die beim Passieren der Hauptbeschleunigungsstufen eintretende Geschwindigkeitserhöhung und Fokussierung des Ionenstrahles bewirken, daß der Ionenstrom ungeschwächt, d. h. ohne die Hauptbeschleunigungselektroden der van de Graaff-Anlage zu streifen, zum Auffänger gelangt.

Berlin-Lichterfelde, im Januar 1942.

(Eingegangen 24. Januar 1942)

Absorptionsmessungen an biologischen Flüssigkeiten (Blut) im Bereich von 50—100 cm Wellenlänge[1])

Von Gerhard Gsell

Mitteilung aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Biophysik, Frankfurt a. M. (Direktor: Prof. Dr. B. Rajewsky)

1. Einleitung

Die Aufklärung des Mechanismus der Wirkung ultrakurzer Wellen auf das lebende Gewebe durch die biophysikalische Forschung hat in den letzten Jahren eine Reihe bemerkenswerter Ergebnisse gebracht. Durch systematische experimentelle Untersuchungen [vgl. Rajewsky (1)] gelang der Nachweis, daß in der Mikrostruktur des Gewebes die Strom- und damit auch Energieverteilung sehr wesentliche Unterschiede aufweist gegenüber den Verhältnissen bei Durchflutung mit normalen Hochfrequenzströmen (Diathermie). Diese Unterschiede sind in erster Linie bedingt durch den Umstand, daß die elektrisch schlecht leitenden Formbestandteile des Zellgewebes bei sehr hohen Frequenzen (sehr kurzen Wellen) in zunehmendem Maße eine kapazitive Stromleitung zeigen, als deren Folge eine Miterfassung innerer, durch die genannten schlecht leitenden Formbestandteile (Membranen, Hüllen) abgetrennter Zellbestandteile durch den Strom eintritt. Nach außen hin äußert sich diese Verschiebung der Strom- und Energieverteilung in einer bei manchen Zellgeweben sehr beträchtlichen Zunahme der Leitfähigkeit für Ultrakurzwellen. Diese Zunahme der Leitfähigkeit geht einher mit einer Abnahme der Dielektrizitätskonstanten. In dem Maße nämlich, wie die genannten schlecht leitenden Formelemente kapazitiv durchlässiger werden, verschwinden die an ihnen bei mittlerer Hochfrequenz und Niederfrequenz sich ausbildenden Grenzflächenladungen. Das aber bedeutet ein Absinken der DK. Durch systematische Untersuchung eines speziellen biologischen Systems, des Blutes, gelang es, die quantitative Auswertung der oben skizzierten Gesetzmäßigkeiten so weit zu treiben, daß eine vollständige Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment erzielt wurde (Fricke, Curtis, Schaefer, Dänzer, Graul, Rajewsky). Das Blut nämlich stellt in seinem Aufbau aus in der Blutflüssigkeit suspendierten Blutkörperchen ein verhältnismäßig einfaches und in seinen geometrischen Abmessungen durch mikroskopische Beobachtung direkt erfaßbares System dar. Da man außerdem durch Zentrifugieren die einzelnen Komponenten dieses Systems voneinander trennen und — durch Hämolyse (Zerstörung der Körperchenmembran) sogar das Körperchen*innere* — in ihren elektrischen Konstanten einzeln der Messung zugänglich machen kann, war hier die genannte Möglichkeit gegeben, die direkte experimentelle Ermittlung der Wellenlängenabhängigkeit der Leitfähigkeit und der DK in vollem Umfange durch die Berechnung aus den Konstanten der Komponenten nachzuprüfen.

Die genannten Messungen hatten, wie gesagt, den vollen Dispersionsbereich der Leitfähigkeit des Blutes sichergestellt und waren darüber hinaus sogar um mehrere Frequenzoktaven in den Bereich der Konstanz des Ultrahochfrequenzwertes der Leitfähigkeit vorgedrungen. Der Messung entzogen blieb jedoch der Bereich der Dezimeterwellen, da hier die Anwendung der im Meterwellenbereich noch zuverlässig arbeitenden Meßmethoden (Schaefer) versagte. Indessen kommt diesem Wellenlängenbereich ein erhöhtes Interesse zu. Im Dezimetergebiet muß sich erwartungsgemäß der Einfluß der Dipolleitfähigkeit bei einer Reihe von biologischen Körpern auswirken, so daß dieser Bereich als Übergangsgebiet für die verschiedenen Leitungsmechanismen zu betrachten ist (Rajewsky). Messungen an biologischen Substanzen im Dezimeterwellenbereich liegen zwar schon vor (Kebbel, Wachter), doch sind diese mit gedämpften Schwingungen durchgeführt und arbeiten nach quasi-optischen Methoden. Dies bedingt jedoch einen grundsätzlichen Nachteil bezüglich der Meßgenauigkeit, da bei den Dezimeterwellen die Hauptvoraussetzung der Anwendbarkeit der optischen Gesetze, daß nämlich die Wellenlänge klein sein muß im Verhältnis zu den verwandten Linsen, Spiegeln und Strahlenbündelquerschnitten, nur sehr grob angenähert erfüllt ist. Es erschien darum wünschenswert, die bewährten, sehr genau arbeitenden elektrischen Meßmethoden mit Paralleldrahtsystemen

1) D 30 (gekürzt).

in das Dezimetergebiet hinein weiter zu verwenden.

Die vorliegende Arbeit berichtet über eine solche Apparatur und die mit ihr gewonnenen Meßergebnisse. Es ist dabei die entwickelte Methode selbstverständlich nicht nur auf die vorliegend speziell untersuchte biologische Flüssigkeit Blut beschränkt, sondern grundsätzlich für alle Flüssigkeiten ähnlicher Leitfähigkeit brauchbar.

Die Ergebnisse der genannten bisherigen Messungen vom Tonfrequenzgebiet bis zu 3 m Wellenlänge stehen, wie oben ausgeführt, in Einklang mit den nach der von K. W. Wagner angegebenen und von H. Schaefer und H. Dänzer (5) ausgebauten Theorie errechneten Werten. Sie zeigen graphisch dargestellt die bekannten Dispersionskurven. Graul (6) findet für Blut z. B., daß die Leitfähigkeit von 3–17 m konstant bleibt, dann aber die Dispersion einsetzt, um dann (Dänzer) nach einem wesentlichen Anstieg sich bei 700 m wieder einem konstanten Wert anzugleichen. W. Kebbel (3) fand neuerdings bei Messung der Leitfähigkeit und DK von Fett und Muskelgewebe nach einer optischen Methode, daß in dem Bereich von etwa 3–6 cm die anomale Absorption gemäß der Debyeschen Dipoltheorie eine wesentliche Bedeutung hat. Nach J. Pätzold (7) ist bei der Messung der Hochfrequenzleitfähigkeit von Körpersubstanzen schon von Wellenlängen unter 100 cm an ein Anteil der Debyeschen Dipolverluste zu erwarten [2]).

2. Meßmethode

Wie Vorversuche gezeigt haben, eignet sich zur Messung der Leitfähigkeiten bei Ultrakurzwellen die Dämpfungsmethode nach Zahn-Rieckhoff (8) nach einigen, den ultrakurzen Wellen entsprechenden Umänderungen besonders gut. Die Unterschiede der DK des zu messenden organischen Mediums, das seine DK ja mit der Frequenz ändert, und der Vergleichsflüssigkeit, wenn man die Zahn-Rieckhoffsche Methode als Substitutionsmethode anwendet, können hierbei leicht berücksichtigt werden. Im Prinzip zeigt die Methode folgende Anordnung (Fig. 1): Ein beiderseitig kurzgeschlossenes Lechersystem wird von einem Röhrensender erregt. Das Lechersystem wird mittels einer verschiebbaren Kurzschlußbrücke auf Resonanz abgestimmt. Als Indikator dient hierbei meist ein induktiv gekoppelter Schwingungskreis mit Detektor, Thermokreuz oder Diode, die auf ein

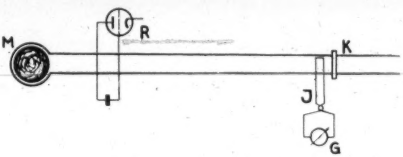


Fig. 1

Galvanometer arbeiten. Das andere Ende des Doppeldrahtsystems ist als Drahtschleife ausgebildet, die entweder eng um ein Gefäß mit der zu messenden Substanz herumgeführt ist, oder in die zu messende Substanz eintaucht [Schaefer (9)]. An den Enden des in Resonanz schwingenden Lechersystems liegen Spannungsknoten bzw. Strombäuche. Darum ist der Einfluß der DK der zu messenden Substanz im Meßkolben, da sich die Meßzelle nur am kurzgeschlossenen Ende befindet, insoweit eliminiert, als die Spannungsamplitude an der Meßschleife vernachlässigbar klein ist gegenüber der Spannungsamplitude des Spannungsbauches in Systemmitte. Der eintauchenden Schleife ist dabei vor der umgebenden Schleife der Vorzug zu geben, da sie als Rechteckbügel ausgebildet eine fast völlige Homogenität der elektrischen Verhältnisse des Lechersystems beibehält. Gerade dieser letztere Punkt ist beim Übergang zu sehr kurzen Wellen unter 1 m Wellenlänge von entscheidender Wichtigkeit. Der Strombauch am Ende des Systems, also an der Meßschleife, bewirkt induktiv die Ausbildung von Wirbelströmen im zu messenden Medium. Es entsteht also ein Energieentzug im Doppeldrahtsystem, d. h. eine Dämpfung. Der Rückgang im Galvanometerausschlag des Indikatorkreises gibt ein Maß dafür. Auch hier ist der eintauchenden Schleife der Vorzug zu geben, da eine Zwischenschaltung von Luft und Glas zwischen Absorber und Schleife die Dämpfung verkleinert, während die eintauchende Schleife bei einem Maximum an dämpfender Wirkung in ihrer Induktivität möglichst klein gehalten werden kann. Die Eintauchlänge der Schleife kann außerdem verändert werden. Diese Möglichkeit hat folgende Bedeutung: Die Aufzeichnung der Galvanometerausschläge als Funktion der Leitfähigkeit bei verschiedenen Eintauchlängen der Schleife

2) Außer der inhomogenen Struktur des Systems Blut ist als weitere Ursache für Dispersionserscheinungen auch an das Vorliegen von Dipol-Relaxationen der Eiweißkörper zu denken. Darüber siehe z. B. S. Arrhenius, Physikal. Zeitschr. (**40**, 534, 1939). Die obengenannten sehr genauen Messungen über das Dispersionsgebiet des Blutes auf Grund der inhomogenen Struktur stimmen jedoch mit den theoretischen Berechnungen so gut überein, daß, wenigstens in diesem Frequenzbereich, eine Überlagerung solcher Dipol-Absorptionen nicht anzunehmen ist.

als Parameter ergibt prinzipiell das in Fig. 2 dargestellte graphische Bild. Die Kurven zeigen, daß durch Veränderung der Eintauchlänge der Schleife der Wendepunkt der Kurve sich in den Bereich der zu erwartenden und zu messenden

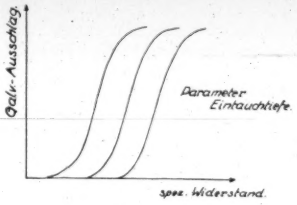


Fig. 2

Leitfähigkeit verschieben läßt, d. h. es läßt sich durch geeignete Wahl der Eintauchlänge jeweils der Bereich größter Empfindlichkeit der Anordnung einstellen, da im Bereich des Wendepunktes kleine Änderungen der Leitfähigkeit große Änderungen des Galvanometerausschlags bewirken. Die Messung der Leitfähigkeit selbst geht so vor sich, daß zunächst der Resonanzausschlag des zu messenden Mediums gemessen wird. Dann wird an Stelle der biologischen Substanz die Vergleichsflüssigkeit in genau gleicher Meßzelle und unter Einhaltung genau gleicher Bedingungen (gleiche Flüssigkeitshöhe usw.) in das Lechersystems eingesetzt und so lange titriert, bis sie bei derselben Brückenstellung ihr Resonanzmaximum hat und genau denselben Galvanometerausschlag zeigt wie vorher die zu messende Substanz. Die Vergleichsflüssigkeit wird sodann, nachdem zu messende Substanz und Vergleichsflüssigkeit mehrmals ausgewechselt wurden, in einer Niederfrequenzbrücke auf ihre Leitfähigkeit hin gemessen. Als Vergleichsflüssigkeiten wurden Dioxan-Wasser-Gemische verwendet. Sie sind durch die Untersuchungen von W. Hackel und M. Wien (10) sowie von A. Esau (11) als Vergleichsflüssigkeiten bei Ultrahochfrequenz erprobt[3]).

Bei den vorliegenden Messungen wurde zur Erzeugung der Dezimeterwellen ein Sender mit einer RS 297 (Telefunken) in einer von Döhler (12) angegebenen Dreipunktschaltung benutzt. Bei dieser Schaltung werden die Zuleitungen zur Kathode und zum Speisungspunkt am Schwingkreis als Lechersystem geführt. Dadurch fallen alle Drosseln weg, der Sender erreicht eine weitgehende Symmetrie. Es war mit dieser Sendeanordnung möglich, bequem in einem variablen Wellenbereich von 50—100 cm mit für die Meßzwecke voll ausreichender Energie zu arbeiten. Die abgestrahlte Leistung des Senders wurde klein gehalten, um eine Erwärmung des zu untersuchenden Mediums in der Meßzelle unter dem Einfluß des Hochfrequenzfeldes zu verhindern oder möglichst klein zu halten.

Der Sender wurde zur Ausschaltung von Unregelmäßigkeiten voll mit Batterie betrieben. Außerdem waren der Heizstrom und die Anodenspannung durch Eisenwasserstoffwiderstände und Glimmspannungsteiler stabilisiert.

Der Verlauf des Heizstromes sowie der Anodenspannung wurde während der Messungen noch mittels Farbschreibers kontrolliert, um alle Unstetigkeiten auszuschließen.

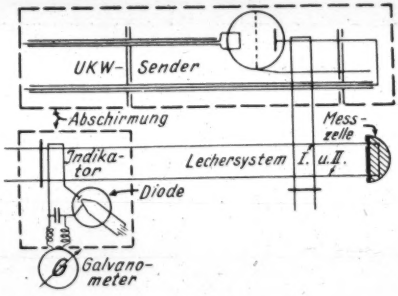


Fig. 3

Fig. 3 zeigt ein Schema der Gesamtanordnung der Apparatur. Die erzeugte Welle wurde auf ein Lechersystem I gekoppelt. Dieses System diente als Zwischenkreis zur Aussiebung

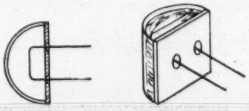


Fig. 4

noch vorhandener Oberwellen. An dieses System war schließlich das eigentliche Meßsystem, die Lecherleitung II gekoppelt. Das eine Ende der Leitung trug das Meßgefäß, welches in Fig. 4

3) Es sei hier kurz erwähnt, daß sich die beschriebene Methode auch zur Messung der DK eignet. Es muß dann mit offenem eintauchendem Ende des Lechersystems gearbeitet werden (zweite Drudesche Methode). Man mißt dann im Spannungsbauch und erhält so bei Medien verschiedener DK Brückenverschiebungen, die auf die DK schließen lassen.

dargestellt ist. Das Meßgefäß war auswechselbar angeordnet, und zwar ließ es sich mittels Hülsen auf die Leitungsenden aufschieben. Zur Vermeidung von Reflexionen an dieser Stelle waren die Hülsen so gefertigt, daß sie den Drahtdurchmesser nicht vergrößerten. Aus dem gleichen Grunde waren die Durchführungen an der Meßzelle sowie an den Halterungen der Lechersysteme konisch ausgebohrt (nach Rajewsky). Diese Art der Halterung bewirkte nur eine geringfügige Störung der elektrischen Homogenität der Lecherdrähte. Auf Fig. 4 ist diese konische Ausbohrung an der Durchführungsstelle der Drähte angedeutet. Die andere Seite des Meßsystems war durch eine Kurzschlußbrücke, welche auf einem Schlitten verschiebbar angeordnet war, abgeschlossen. Besondere Sorgfalt wurde der genauen und sauberen Kontaktgabe der Kurzschlußbrücke gewidmet. Als Resonanzindikator diente eine auf eine Diode arbeitende, induktiv mit dem Lechersystem in unmittelbarer Nähe der Kurzschlußbrücke gekoppelte Drahtschleife. Ein Multiflex-Galvanometer zeigte den Anodenstrom an. Diode und Indikatorschleife waren auf dem Schlitten der Kurzschlußbrücke fest montiert und wurden mit verschoben. Der Heizstrom der Diode war ebenfalls stabilisiert. Ebenso wurde auch hier die zeitliche Konstanz mittels Farbschreibers nachgeprüft. Die Leitfähigkeit der Vergleichsflüssigkeit wurde in einer für andere Messungen in unserem Institut entwickelten [H. Schwan (13)] Niederfrequenzbrücke gemessen. Dazu diente eine mit einem praktisch oberwellenfreien Tongenerator betriebene Wheatstone-Brücke, in der die Kapazität des Vergleichswiderstandes mit Hilfe eines Drehkondensators phasenkorrigiert wurde. Durch Anwendung eines Verstärkers

Tabelle I

Spezifischer Widerstand ($\Omega \cdot$ cm)	Galvanometerausschlag (Skalenteile)
67,1	92,2
81,0	153,0
88,9	183,7
91,1	190,5
93,0	198,8

wurde ein sehr scharfes Minimum erzielt. Die Meßgenauigkeit der Niederfrequenzbrücke betrug 1–2 Promille. Die Empfindlichkeit der Messung konnte, wie bereits beschrieben, durch Veränderung der Eintauchlänge der Meßschleife geregelt werden. Eine Aufnahme des Galvanometerausschlages in Abhängigkeit von dem spezifischen Widerstand der im Meßkolben befindlichen Lösung ergab die in Tabelle I dargestellten Verhältnisse. Es ergibt sich innerhalb der Fehlergrenzen und innerhalb des angewandten Widerstandsbereichs ein geradliniger Verlauf. Die Tabelle zeigt, daß im Gebiet des spezifischen Widerstandes des Blutes, der zwischen 90 und 100 Ohm · cm liegt, je Ohm · cm eine Änderung des Galvanometerausschlags von 4 Skalenteilen zu erwarten ist. Nun erwies sich aber durch geringfügige Schwankungen der Senderenergie der Galvanometerausschlag im Indikatorkreis als nicht vollständig konstant. Lichtschreibregistrierungen dieses Ausschlags über 10 Minuten ergaben, daß bei einem Ausschlag von 190 Skalenteilen diese Schwankungen ± 3 Skalenteile nicht überstiegen, das sind $\pm 1{,}6$ Proz. Das bedeutet bei der oben angegebenen Empfindlichkeit einen Fehler in der Bestimmung der Leitfähigkeit von $\pm 0{,}85$ Proz. Zu diesem Fehler addieren sich noch die Fehler, die durch Schwankungen in der Füllhöhe des Meßgefäßes sowie des Temperaturganges während der Messung entstehen. Die Schwankungen in der Füllhöhe sind zu vernachlässigen, da Versuche zeigten, daß erst bei Füllhöhenschwankungen, die $^1/_2$ mm übersteigen, Schwankungen des Galvanometerausschlags eintreten. Die Füllhöhe war aber auf $^1/_{10}$ mm einstellbar, da bei jeder Füllung des Meßgefäßes dieselbe Flüssigkeitsmenge einpipettiert wurde. Der Temperaturgang während der Messung wurde mit maximal $^4/_{10}°$ C gemessen. Die Änderung der Leitfähigkeit des Blutes mit der Temperatur beträgt bei Niederfrequenz sowie auch bei Hochfrequenz 2 Proz. pro Grad C. Die Änderung der Leitfähigkeit des Blutes während der Messung unter dem Einfluß der Temperatur betrug demnach unter 1 Proz. Faßt man dieses Ergebnis zusammen, so ergibt sich bei der Meßanordnung eine auf ungünstigenfalls $\pm 1{,}85$ Proz. genaue Bestimmung der Leitfähigkeit. Für die in folgendem Abschnitt gegebenen Meßwerte blieb die Galvanometer- bzw. Indikatorenempfindlichkeit konstant, da sich die Meßwerte alle in derselben Größe bewegen. Es wurde schon gesagt, daß bei anderen Größenordnungen der zu messenden Leitfähigkeit mittels Variation der Eintauchlänge der Schleife wieder nachreguliert werden muß, bis die größte Empfindlichkeit erreicht ist.

3. Meßergebnisse

Mit der beschriebenen Anordnung wurde die Hochfrequenzleitfähigkeit von Hammelblut, das durch Schlagen defibriniert worden war, gemessen. Tabelle II gibt eine Übersicht über die Meßwerte. Die Meßwerte sind auf eine Temperatur von 23,6° umgerechnet. Der überhaupt größte

(109,2 Ohm · cm) und kleinste (92,0 Ohm · cm) Meßwert zeigen eine Schwankungsbreite von 16 Proz. Sie ist zum überwiegenden Teil verursacht durch die biologische Variabilität des Meßobjektes, indem Blutproben, die verschiedenen Versuchstieren entnommen sind, individuelle Unterschiede im Absolutwert der Leitfähigkeit aufweisen, ferner bringt die Vorbereitungsprozedur (Defibrinieren u. dgl.) weitere individuelle Abweichungen der einzelnen Blutproben mit sich. Die Versuchstiere sind in der Tabelle II in der 1. Kolonne durch Buchstaben gekennzeichnet. Die Mittelwerte in der letzten Kolonne der Tabelle II zeigen diese Schwankungsbreite infolge der Variabilität des Objektes, sie ergibt sich zu 11,5 Proz.[4]). In diesem Wert sind natürlich auch noch die Schwankungen enthalten, die, wie oben gesagt, durch verschiedene Vorbereitungsmaßnahmen der einzelnen Blutproben sowie durch den Meßfehler von ± 1,85 Proz. bedingt sind. Die Schwankungsbreite der Einzelwerte des gleichen Versuchstieres umfaßt wesentlich noch die Inhomogenitäten in den verschiedenen Füllungen der Meßzelle, bei denen eine verschiedenartige Verteilung der Blutkörperchen eine größere Schwankungsbreite bedingt.

Tabelle II
Temperatur 23,6° C

Hammel	Wellenlänge (cm)	Spezifischer Widerstand (Ωcm)	Hochfrequenzleitfähigkeit ($\times 10^{-2}$ Siemens cm^{-1})	Mittelwert
a	54,2	94,7	1,057	1,047
		93,4	1,083	
		100,0	1,000	
b	61,7	109,2	0,920	0,931
		108,2	0,924	
		105,2	0,950	
		107,5	0,930	
b	62,6	103,2	0,972	0,976
		102,3	0,980	
c	65,0	95,0	1,052	1,052
d	65,7	101,1	0,993	0,993
a	66,4	95,0	1,052	1,039
		93,7	1,068	
		98,4	1,017	
		97,7	1,022	
a	72,8	96,8	1,032	1,041
		97,5	1,027	
		93,8	1,064	
c	73,2	96,6	1,037	1,024
		97,6	1,024	
		98,6	1,013	
d	76,0	99,0	1,010	1,010
e	82,0	94,0	1,060	1,045
		92,5	1,080	
		95,7	1,042	
		95,7	1,042	
		99,8	1,002	
a	93,8	96,0	1,042	1,065
		92,0	1,088	
		93,4	1,070	
		94,3	1,061	

Tabelle III
Temperatur 23,6° C

Hammel	Wellenlänge (cm)	Mittelwert der Hochfrequenzleitfähigkeit ($\times 10^{-2}$ Siemens cm^{-1})
a	54,2	1,047
a	66,4	1,038
a	72,8	1,039
a	93,8	1,049

Die Meßwerte der Tabelle II geben außerdem eine Auskunft über die Frage der Wellenlängenabhängigkeit der Leitfähigkeit des Blutes in dem benutzten Frequenzbereich. Dazu sind in der Tabelle III die bei verschiedenen Wellenlängen an Blutproben, die von ein und demselben Versuchstier (Hammel a) stammen, gewonnenen Meßwerte zusammengestellt. Es sind dabei jeweils die Mittelwerte der für eine Wellenlänge gewonnenen Meßwerte gebildet. Dabei weisen die Einzelwerte eine maximale Schwankung auf, die größer als der Meßfehler (±1,85 Proz., siehe oben!) ist. Diese Schwankungen (die größte beträgt ± 4 Proz.) sind, wie oben dargelegt, auf unvermeidliche Verschiedenheiten der Blutproben in Defibrination, Blutsuspension usw. zurückzuführen, sind also keine eigentlichen Meßfehler. Die Werte der Tabelle III ergeben in graphischer Darstellung die Kurve A der Fig. 5. Diese Kurve zeigt nunmehr, daß die einzelnen Mittelwerte mit einer maximalen Schwankung von ± 0,6 Proz. auf einer horizontalen Geraden

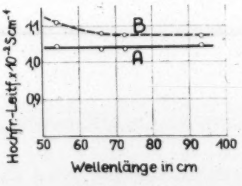


Fig. 5

4) Es sei hier vermerkt, daß nach Messungen von H. Schwan (13) die Schwankungsbreiten bei Meßwerten im Niederfrequenzgebiet bei Hammelblut von verschiedenen Hammeln bis zu 50 Proz. betragen können.

liegen. Es ergibt sich somit, daß im untersuchten Wellenbereich die Hochfrequenzleitfähigkeit keinen Gang aufweist. Dieses Ergebnis war nach der Wagner-Dänzerschen Theorie zu erwarten, da ja schon bei etwa 17 m Wellenlänge bis herunter zu 3 m die Dispersionskurve für Blut einen konstanten Wert aufweist. Der mittlere Wert für die Hochfrequenzleitfähigkeit des Blutes ergibt sich bei den hier vorliegenden Messungen zu $1{,}04 \cdot 10^{-2}\ S \cdot cm^{-1}$. Schaefer findet für die Hochfrequenzleitfähigkeit von Hammelblut den Wert $1{,}32 \cdot 10^{-2}\ S \cdot cm^{-1}$, jedoch ist dieser Wert an Zitratblut gewonnen worden.

In der Tabelle III sind nur die niederfrequenzmäßig gemessenen Werte für die Ersatzflüssigkeit aufgenommen, ebenso wie in Tabelle II. In der Niederfrequenzbrücke wurde aber die Hochfrequenzleitfähigkeit der Vergleichsflüssigkeit um den Wert der Debyeschen Dipolleitfähigkeit zu klein gemessen. W. Hackel und M. Wien (l. c.) haben die Dipolleitfähigkeit des Wassers sowie von Dioxan-Wasser-Gemischen für die Wellenlängen von 5, 6,25, 10 und 12,5 m gemessen. Aus diesen Messungen läßt sich die Sprungwellenlänge dieser Gemische ermitteln. die Kenntnis dieser Werte gestattet es, aus der Formel für die Dipolleitfähigkeit

$$k_D = \frac{(\varepsilon_0 - n_0^2) \cdot \lambda_s}{60 \cdot (\lambda_0^2 + \lambda_s^2)},$$

ε_0 = stat. DK,
n_0 = opt. Brechungsindex,
λ_s = Sprungwellenlänge (cm),
λ_0 = Meßwellenlänge (cm)

die Dipolleitfähigkeit für die in Frage kommenden Wellenlängen auszurechnen. Setzen wir in Übereinstimmung mit Hackel und Wien $\varepsilon_0 - n^2$ zu 60 an, so ergibt sich für die Dipolleitfähigkeit des Dioxan-Wasser-Gemisches in Abhängigkeit von der Wellenlänge ein Verlauf nach Tabelle IV. Sie zeigt, daß die Dipolleitfähigkeit zu recht ansehnlichen Werten unter 100 cm Wellenlänge ansteigt, worauf

Tabelle IV

Wellenlänge (cm)	Dipolleitfähigkeit (× 10 Siemens cm^{-1})
50	0,076
60	0,052
70	0,038
80	0,029
90	0,023
100	0,019
110	0,015
120	0,013

auch Pätzold bei der Berechnung der Absorptionskoeffizienten und Halbwertsschichten hinweist.

Es sind also die Werte der Niederfrequenzleitfähigkeit der Substitutionsflüssigkeit um die Werte der Tabelle IV zu erhöhen, um die wahren Werte der Hochfrequenzleitfähigkeiten zu erhalten. Diese Korrektion ist in der Kurve B der Fig. 5 durchgeführt für die einzelnen Meßwerte. Die Kurve A der Fig. 5 zeigt, daß die Hochfrequenzleitfähigkeit des Blutes gegenüber der des Vergleichselektrolyten keinen Wellenlängengang aufweist. Die Meßgenauigkeit der Kurve war dabei (siehe oben) zu 1,85–2 Proz. sicher gestellt. Die Dipolleitfähigkeit hat bei der kürzesten verwandten Wellenlänge von 54,2 cm einen Anteil von 5,8 Proz. der Gesamtleitfähigkeit. Die Zunahme der Leitfähigkeit durch Dipolrelaxation ist damit in einem das Dreifache des Meßfehlers erreichenden Betrag gesichert. Zu noch kürzeren Wellen ist eine erheblich größere Steigerung der Hochfrequenzleitfähigkeit zu erwarten. Es würde damit die Dispersionskurve des Blutes ein zweites Dispersionsgebiet aufweisen, worauf auch die Messungen von Kebbel (l. c.) an Fett und Muskelgewebe hindeuten. Die entsprechenden Messungen zur weiteren Überprüfung dieses Gebietes befinden sich im Gang.

4. Zusammenfassung

Es wird eine Meßmethode zur Leitfähigkeitsbestimmung stärker leitender Flüssigkeiten im Wellenbereich von 50–100 cm Wellenlänge beschrieben. Die Meßflüssigkeit, deren dämpfender und verstimmender Einfluß auf ein Paralleldrahtsystem bestimmt wird, wird durch einen nach DK und Leitfähigkeit titrierbaren Vergleichselektrolyten (Mischung aus Dioxan und wäßriger *KCl*-Lösung) substituiert. Die Erregung liefert ein mit Rückkopplung arbeitender Sender. Die erzielte Meßgenauigkeit beträgt 1,8–2 Proz. Messungen an Hammelblut ergeben innerhalb des untersuchten Wellenbereichs eine Konstanz der Niederfrequenzleitfähigkeit des auf gleiche Dämpfung titrierten Vergleichselektrolyten. Die Messungen reichen dabei bereits in das Anfangsgebiet des Dispersionsanstiegs durch Dipolrelaxation, wie dies die Anbringung der Korrektur auf die Dipolleitfähigkeit der Vergleichsflüssigkeit eindeutig zeigt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. B. Rajewsky für die Anregung zu dieser Arbeit und sein Interesse, sowie den Herren Dr. H. Schaefer und Dr. H. Schwan für wertvolle Ratschläge zu danken.

Literaturverzeichnis

1) B. Rajewsky, Ergebnisse der biophysikalischen Forschung in Einzeldarstellungen. Bd. 1. Ultrakurzwellen. Verlag Georg Thieme, Leipzig 1938.

2) K. Oßwald, Hochfrequenztechn. u. Elektroakust. **49**, 40, 1937.

3) W. Kebbel, Hochfrequenztechn. u. Elektroakust. **53**, 81, 1939.

4) H. Wachter, Frankfurter Dissertation 1938.

5) K. W. Wagner, 1. Kapitel, in: H. Schering, Die Isolierstoffe der Elektrotechnik; H. Dänzer, Ann. d. Phys. (5) **20**, 403, 1934; **21**, 783, 1934/35; H. Schaefer, Zeitschr. exper. Med. **92**, 341, 1933.

6) F. Graul, Ann. d. Phys. (5) **24**, 326, 1935.

7) I. Pätzold, Wiss. Veröff. Siemens-Werke.

8) H. Rieckhoff, Ann. d. Phys. (5) **2**, 577, 1929.

9) H. Schaefer, Klin. Wschr. **12**, 102, 1933; Zeitschr. exper. Med. **92**, 341, 1933.

10) W. Hackel u. M. Wien, Physik. Zeitschr. **38**, 767, 1937.

11) A. Esau u. G. Bäz, Physik. Zeitschr. **38**, 774, 1937.

12) O. Döhler, Hochfrequenztechn. u. Elektroakust. **52**, 9, 1938.

13) H. Schwan, Zeitschr. exper. Med. **109**, 531, 1941.

Frankfurt-Main, im Dezember 1941.

(Eingegangen 27. Dezember 1941)

Normalfrequenz-Aussendung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt über den Deutschlandsender werktäglich 10 h 45 min

Die Zahlen der Spalten 2 geben an, um wieviel in 10^{-9} des Wertes der Betrag der ausgestrahlten Frequenz vom Sollwert 1 000,000000 Hz abweicht. Die Abweichung wurde mittels der Quarzuhren der Reichsanstalt bestimmt.

1	2	1	2
Januar 1942		Januar 1942	
Tag	Abweichung	Tag	Abweichung
1.	—	17.	+ 20
2.	+ 25	18.	—
3.	+ 30	19.	+ 13
4.	—	20.	+ 17
5.	+ 20	21.	+ 9
6.	+ 14	22.	+ 8
7.	+ 14	23.	— [1]
8.	+ 16	24.	+ 11
9.	+ 13	25.	—
10.	+ 12	26.	+ 11
11.	—	27.	+ 19
12.	+ 10	28.	+ 19
13.	+ 11	29.	+ 16
14.	+ 9	30.	+ 16
15.	+ 7	31.	+ 10
16.	+ 22		

[1]) Aussendung ausgefallen.

Berlin-Charlottenburg, den 6. Januar 1942.

Physikalisch-Technische Reichsanstalt, Abt. II.

Im Auftrage:
A. Scheibe, U. Adelsberger

BESPREKUNGEN

Sämtliche in diesem Heft besprochenen oder vom Verlag angezeigten Bücher sind in allen deutschen Buchhandlungen zu erhalten

Gustav Mie, Lehrbuch der Elektrizität und des Magnetismus, eine Experimentalphysik des Weltäthers für Physiker, Chemiker, Elektrotechniker. 2., vollständig umgearbeitete Aufl. Stuttgart 1941. F. Enke. Geh. RM 46,—, geb. RM 49,—.

Der dreißigjährige Abstand der vorliegenden Auflage des Mieschen Lehrbuchs von der ersten bedingt eine der dazwischenliegenden Entwicklung entsprechende Erweiterung. Sein Inhalt lautet:

Allgemeine Vorbemerkungen. 1. Der Begriff Unendlich-klein in der Physik; 2. Rechnen mit Vektoren; 3. Der Begriff der Energie.

Erster Teil, Elektrostatik. 1. Allgemeine Eigenschaften des elektrischen Feldes; 2. Die elektrische Spannung; 3. Elektrische Doppelschichten; 4. Die elektrische Erregung; 5. Der elektrische Strom; 6. Das Superpositionsprinzip des elektrischen Zustands; 7. Die elektrischen Maßeinheiten; 8. Kraftwirkungen und Energie im elektrischen Feld; 9. Die Eigenschaften der Dielektrika; 10. Die Eigenschaften der elektrolytischen Leiter; 11. Elektrische Leitung in Gasen; 12. Glimmentladung; 13. Lichtbogenentladung; 14. Der Durchbruch der elektrischen Entladung; 15. Elektronenleiter; 16. Korpuskularstrahlen.

Zweiter Teil, Elektrodynamik. 1. Der magnetische Zustand des Äthers; 2. Die Erregung des magnetischen Feldes; 3. Die Übertragung der Energie durch den Äther; 4. Die Intensität des magnetischen Feldes; 5. Galvanometer; 6. Induktion in bewegten Leitern; 7. Dynamische elektrische Felder; 8. Das Gesetz der Superposition für magnetische Felder; 9. Energie und Kraftwirkungen magnetischer Felder; 10. Die modernen elektrischen Einheiten; 11. Die magnetischen Eigen-

schaften materieller Medien; 12. Wechselfelder; 13. Das Relativitätsprinzip; 14. Quantenphysik.

Dem Ziel einer induktiven Darstellung entspricht die sehr breite und sorgfältige Entwicklung der Grundbegriffe. Dies gilt vor allem für die auf den Verfasser zurückgehende und heute weitgehend anerkannte Unterscheidung der Begriffe Felderregung und Feldintensität. Besonders erfreulich ist die ausführliche Behandlung einiger Gegenstände wie Elektrolyse und Gasentladung, die in vielen Lehrbüchern durch deren Ausrichtung auf die Maxwellsche Elektrodynamik gar nicht betrachtet werden oder sehr kurz wegkommen. Die Neuaufnahme der Grundformeln der Elektrodynamik erleichtert dem Leser den Übergang zu theoretischen Lehrbüchern. Die ausführliche Behandlung der Grundbegriffe zieht eine entsprechende Verkürzung mancher Einzelheiten nach sich. Darum ist das Miesche Lehrbuch vielleicht weniger geeignet, dem Anfänger als alleinige Unterlage zu dienen. Durch seine Eigenwilligkeit bildet es jedoch für diesen eine hervorragende Ergänzung und bietet dem reiferen Studenten eine warm zu empfehlende Anleitung zur Vertiefung seiner Kenntnisse. Das gilt auch im Hinblick auf die philosophische Ausrichtung des Buches, obwohl sie keine uneingeschränkte Anerkennung finden dürfte.

Fritz Bopp

Clemens Schaefer, Einführung in die Maxwellsche Theorie der Elektrizität und des Magnetismus. Vierte, verbesserte Auflage. 142 Seiten mit 33 Figuren im Text. Verlag Walter de Gruyter & Co. Berlin 1941. Geb. RM 6,—.

Wenigen Lehrern sind durch das geschriebene Wort so große Erfolge beschieden worden wie Clemens Schaefer. Seine dreibändige „Einführung in die theoretische Physik" ist für viele Generationen von Studierenden wirklich ein Weg zum physikalischen Denken gewesen. Ein nicht minder verbreiteter Vorläufer dieses Werkes ist das vorliegende, in vierter Auflage erschienene Bändchen über die Maxwellsche Theorie. Es war das erste Buch, das der Referent in seinen ersten Semestern über theoretische Physik las. Und nur wenn man sich in die Lage des vom humanistischen Gymnasium kommenden Anfängers zurückzuversetzen in der Lage ist, kann man den wirklichen Wert einer didaktisch durchdachten, klaren und einfachen Darstellung in vollem Umfang schätzen. Diese Eigenschaften werden ihm auch in seiner vierten Auflage viele Freunde erwerben. Der Preis ist niedrig und die Ausstattung gut.

K. Wirtz

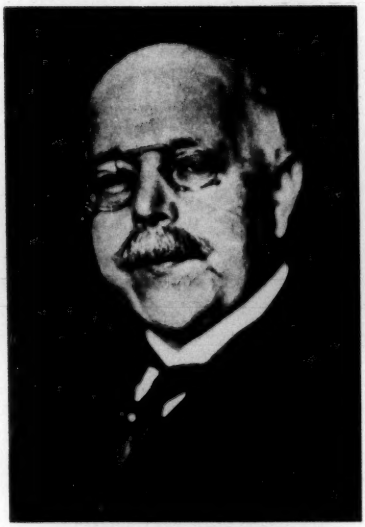
NACHRICHTEN

Dozenturen: An der Universität Berlin Dr. Alfred Dornow für Chemie, an der Universität Gießen Dr. Rudolf Schreiber für Agrikulturchemie, an der Technischen Hochschule München Dr. Karl Bürger für Mikrochemie, an der Universität Berlin Dr. Ferdinand Schmid für Mathematik, an der Universität Wien Dr. Wilhelm Becker für Astronomie.

Ernannt: Der Dozent an der Technischen Hochschule Berlin Dr. Otto Zinke zum ao. Professor für Hochfrequenzmeßtechnik ebenda, der Dozent Dr. Hans Brockmann zum o. Professor der organischen Chemie an der Universität Posen, der Dozent für Chemie an der Universität Würzburg Dr. Alfons Schöberl zum ao. Professor, der Dozent für Chemie an der Technischen Hochschule Prag Dr. Ernst Eigenberger zum außerplanmäßigen Professor für Chemie der Kunststoffe und Anstreichmittel ebendaselbst, der Direktor des Astrophysikalischen Observatoriums in Potsdam Dr. Hans Kienle zum Honorarprofessor, der außerplanmäßige Professor an der Universität Hamburg Dr. Otto Heckmann zum o. Professor der Astronomie ebendaselbst, der o. Professor der theoretischen Physik an der Universität Königsberg Dr. Fritz Sauter in gleicher Diensteigenschaft an der Technischen Hochschule München, der nichtbeamtete ao. Professor an der Universität Breslau Dr. Carl Kröger zum o. Professor für anorganische Chemie an der Universität Posen, der Lehrbeauftragte an der Technischen Hochschule Berlin Dr. Johann Albrecht (Chemie, insbesondere Druck- und Reproduktionstechnik) zum ao. Professor an derselben Hochschule, Dr. Rudolf Brill zum o. Professor für anorganische und physikalische Chemie an der Technischen Hochschule Darmstadt, der wissenschaftliche Assistent Dr. Helmut Müller zum Observator am Kopernikus-Institut in Berlin-Dahlem, der Dozent Dr. Ludwig Holzer zum ao. Professor für Mathematik an der Technischen Hochschule Graz, der außerplanmäßige Professor an der Technischen Hochschule München Dr. Friedrich Hagemann zum ao. Professor für Geochemie an der Universität Straßburg.

Gestorben: Der frühere o. Professor der physikalischen Chemie an der Universität Halle Dr. Carl Tubandt, der frühere o. Professor der anorganischen Chemie an der Technischen Hochschule Hannover Geh. Regierungsrat Dr. Karl Seubert, der Mitarbeiter am Chemischen Institut der Universität Rostock Dr. E. Maegdefrau (am 3. Januar im Osten gefallen), der wissenschaftliche Mitarbeiter der Leitz-Werke in Wetzlar, Lehrbeauftragter für angewandte Optik an der Universität Gießen Dr. Erwin Lihotzky, der frühere o. Professor für darstellende Geometrie an der Technischen Hochschule Graz Hofrat Dr. Rudolf Schüssler, der frühere Dozent für Luftschiff- und Flugzeugbau an der Technischen Hochschule Berlin Prof. Dr. August von Parseval, der Direktor des Chemischen Untersuchungsamtes Duisburg Oberchemierat Leopold Diesfeldt, der Leiter des Papiertechnischen Instituts an der Staatlichen Ingenieurschule in Köthen Prof. Dr. Possanner von Ehrenthal.

Verantwortlicher Schriftleiter: i. V. Dr. Ludwig Bewilogua, Berlin. — Für den Anzeigenteil verantwortlich: A. Plohmann, Leipzig. — Verlag S. Hirzel, Leipzig C 1, Königstr. 2. — Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig. — Zur Zeit gilt Anzeigenpreisliste 3. — Printed in Germany



W. Nernst.